ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

DEC 27 '63

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

91. BAND, 5. HEFT
MIT 72 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 9. NOVEMBER 1960)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1960

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band **85** (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz wie nur möglich gefaßt sein und der „Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter" von Jansen und Mackensen (VDI-Verlag und Verlag Chemie, 1959) entsprechen; Abbildungen und Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken. chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten, Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

91. Band / 5. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Gutmann, V., D. E. Hagen und **K. Utvary.** Über Diamide der Phenylphosphorsäure 836

Gutmann, V., D. E. Hagen und **K. Utvary.** Infrarotspektren von Phenylphosphoroxydiamiden 869

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten, 9. Mitt.: Weitere Versuche zur Hitzeschädigung von Polyacrylnitril

Von

J. Schurz, A. Ullrich* und H. Zah**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juli 1960)

Es werden Polymerisationsversuche an Polyacrylnitril (P.A.N.) beschrieben sowie Versuche zur Kondensation von P.A.N. mit Ammoniak. Ferner wird hitzegeschädigtes P.A.N. osmometrisch und viskosimetrisch studiert, wobei eine Zunahme des Molekulargewichtes gefunden wird, die als Ausdruck einer Vernetzung gedeutet wird. Damit wird auch die rasch verminderte Löslichkeit bei der Hitzeschädigung erklärt.

Einleitung

Da die Vorgänge bei der Hitzeschädigung von Polyacrylnitril (Verfärbung, Unlöslichwerden, gesteigerte Temperaturbeständigkeit ohne einschneidenden Stärkeverlust) noch nicht als aufgeklärt gelten können, haben wir weitere Versuche dazu angestellt. Wir haben zunächst die Bedingungen der radikalisch initiierten Polymerisation variiert, insbesondere studierten wir auch den Einfluß einer besonderen Reinigung der Monomeren. Ferner haben wir im Autoklaven Ammoniak mit P.A.N. kondensiert und dabei Produkte erhalten, die den hitzegeschädigten in gewisser Hinsicht ähnlich waren. Zuletzt haben wir osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an hitzegeschädigten P.A.N-Proben durchgeführt, wobei wir einwandfrei eine Vergrößerung des Molekulargewichtes, also Vernetzung, nachweisen konnten, obgleich die rasch steigende Unlöslichkeit hier ein Hindernis war. In dieser Arbeit wollen wir die erhaltenen Ergebnisse kurz berichten.

* Neue Adresse: Institut Pasteur, Paris.
** Neue Adresse: Veitscher Magnesitwerke AG, Veitsch.

Polymerisationsversuche

1. Zusätze

Wir arbeiten mit Fällungspolymerisation in Anlehnung an eine von *Bacon*[1] angegebene Methode. Der Ansatz wurde durch reinen Stickstoff sauerstofffrei gehalten, die Temp. war 30° C. Nähere Angaben sind bei *Zah*[2] be-

Tabelle 1

Nr.	Ansatz	Ausbeute %	$[\eta]_{DMF}$	UV_{3900} lg m	Verfärbungszahl
1	normal, aber erhöhte Temperatur (44° C)	72	0,98	2,4	1
2	normal	61	1,22	1,8	3
3	normal, 5fache Katalysatormenge	78	0,60	1,64	2
4	normal + 1% H_2SO_4	25	4,08	1,74	5
5	normal + 1% Sulfosalicylsäure	45	2,99	1,05	7
6	normal + 1% Sulfanilsäure	65	1,36	0,9	8

schrieben. Die Initiierung erfolgte durch Ammoniumpersulfat [Normalansatz: 41 ml Wasser (O_2-frei), 5 ml 2proz. $(NH_4)_2SO_4$-Lösung, 4 ml 1proz. $NaHSO_3$-Lösung, 3 ml gereinigtes Acrylnitril]. Die Polymerisation wurde nach 30 Min. unterbrochen, allerdings ließen wir dann den Ansatz bei Zimmertemp. und ohne Stickstoffstrom noch etwa 30 Min. stehen, so daß eine geringe Nachpolymerisation nicht ausgeschlossen ist. Dem Normalansatz wurden dann gewisse Stoffe zugesetzt. Vom aufgearbeiteten Polymerisat wurden zur Charakterisierung folgende Größen bestimmt: Die Ausbeute in Prozent, die Grenzviskositätszahl in Dimethylformamid (DMF) als Maß für den Polymerisationsgrad, die UV-Absorption bei 3900 mm^{-1} (gemessen an Filmen, die aus DMF-Lösung gegossen waren) und die Neigung zur Hitzeverfärbung. Die letztere Größe wurde so bestimmt, daß DMF-Lösungen von je 0,157 g/100 ml 1 Stde. auf 130° C und anschließend 3 Stdn. auf 150° C erhitzt wurden, wobei sich eine deutliche Verfärbung nach Gelb einstellte. Hierauf wurden die Lösungen nach dem Grad der Verfärbung geordnet;

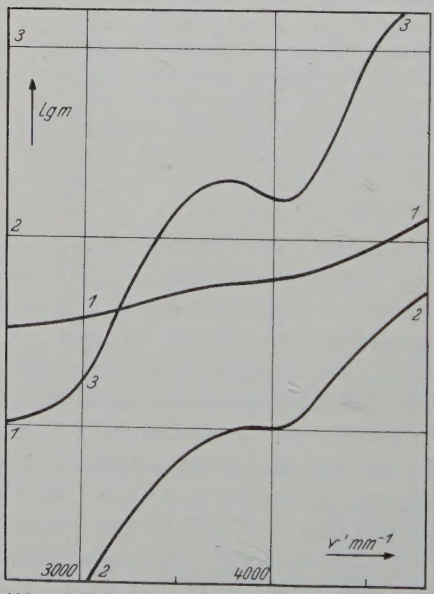


Abb. 1. UV-Spektren von P. A. N.-Filmen; Kurve 1: Tab. 1, Nr. 2; Kurve 2: Tab. 1, Nr. 5; Kurve 3: Tab. 2, Nr. 3

[1] *R. G. F. Bacon*, Trans. Faraday Soc. **42**, 149 (1946).
[2] *H. Zah*, Diss. Universität Graz 1957.

1 bedeutet geringste, 8 tiefste Verfärbung. Die Zahlen 1—8, die wir „Verfärbungszahlen" nennen wollen, dienen als Maß für Neigung zur Hitzeverfärbung. Übrigens ließen sich die verfärbten Lösungen mit HCl nicht mehr entfärben, was in Übereinstimmung mit unseren Befunden an festem hitzegeschädigten P.A.N. steht. Einige Resultate sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die UV-Kurven, von denen Abb. 1 typische Beispiele bringt, zeigten die Ausbildung des P.A.N.-Maximums mehr oder weniger deutlich, das heißt, sie waren mit einem stärkeren oder schwächeren *Tyndall*-Effekt behaftet. Dieser kann nicht nur das UV-Maximum verflachen, er kann es auch ganz zum Verschwinden bringen, ja, wenn er genügend groß ist, kann er bewirken, daß mit *Tyndall*-Effekt eine niedrigere Extinktion gemessen wird als ohne; allerdings nur, wenn wir es mit großen Teilchen (Makromolekülen) zu tun haben, die eine starke Vorwärtsstreuung im sichtbaren Licht ergeben.

Dies ist auch leicht zu zeigen. Ist I_0 die Primärintensität, I_d die durchgelassene Intensität (für sie gilt $I_d = I_0 \cdot e^{-kd}$), I_a die absorbierte Intensität, I_s die abgestreute Intensität, I die gesamte Intensität, die die Photozelle trifft und x der Bruchteil von I_s, der die Photozelle trifft, so gelten folgende Beziehungen:

Ohne *Tyndall:* $I_0 = I_d + I_a$; $I_s = 0$, $I = I_d$;

somit die Extinktion $E_1 = \lg (I_0/I) = \lg [(I_d + I_a)/I_d)]$.

Mit *Tyndall:* $I_0 = I_d + I_a + I_s$; $I = I_d + x \cdot I_s$

somit die Extinktion $E_2 = \lg (I_0/I) = \lg [(I_d + I_a + I_s)/(I_d + x \cdot I_s)]$

normalerweise ist $x \cdot I_s \ll I_s$, daher $E_2 > E_1$ und

$$(I_d + I_a + I_s)/(I_d > (I_d + I_a)/I_d,$$

das heißt, mit *Tyndall* erhält man eine höhere Extinktion als ohne, wie man es gewöhnlich auch beobachtet. Bei starker Vorwärtsstreuung ist das nun anders, da der Bruchteil $x \cdot I_s$ beträchtliche Werte annehmen kann. Man kann hier die Ungleichung ansetzen:

$$(I_d + I_a)/I_d \gtrless (I_d + I_a + I_s)/(I_d + x \cdot I_s),$$

deren Lösung ergibt:

$$x \gtrless I_d/(I_d + I_a) \gtrless 10^{-E_1}.$$

Daraus leitet man sofort die Bedingung ab:

$$\text{für } x \begin{matrix} \leqq \\ > \end{matrix} I_d/(I_d + I_a) \text{ ist } E_2 \begin{matrix} \geqq \\ < \end{matrix} E_1 .$$

Bei starker Vorwärtsstreuung wird der Fall 3 ($x > I_d/(I_d + I_a)$ eintreten und somit $E_2 < E_1$ werden. Der Unterschied ist um so größer, je größer I_s im Vergleich zu I_d und I_a ist.

Bei Betrachtung der in Tab. 1 niedergelegten Ergebnisse sehen wir zunächst, daß im allgemeinen Zusätze, die die Ausbeute erhöhen, das Molekulargewicht senken und umgekehrt. Für unsere Zwecke ist beson-

ders interessant, daß auch UV-Absorption und Verfärbungszahl teilweise verkehrt proportional sind, woraus jedenfalls geschlossen werden kann, daß die Extinktion im UV nicht gleichsinnig mit der Verfärbungsneigung verläuft.

2. Variation der Bedingungen. Vorbehandlung des Monomeren

Bisher hatten wir das monomere Acrylnitril stets durch Destillieren gereinigt. Nun wurde es zusätzlich einige Male mit destill. Wasser und dann mit 25proz. Ammoniak (*d* 0,91, p. a.) unter Rühren gewaschen, bis das Acrylnitril mit Lackmus alkalisch reagierte. Anschließend wurde wieder mit destill. H_2O gewaschen und dann gründlich mit reinem $CaCl_2$ getrocknet. Das so behandelte Acrylnitril wurde endlich noch einmal destilliert. Wir wählten als Polymerisationsmethode wiederum die Fällungspolymerisation, als Initiatoren optisch reines $K_2S_2O_8$ und α,α'-Azobisisobuttersäuredinitril (AIBN). Die Reaktion wurde in einem Becherglas durchgeführt, das sich in einem Vakuumexsiccator befand. Der Ansatz wurde zunächst mit gereinigtem, O_2-freiem Stickstoff gesättigt, hierauf wurde die Luft im Exsiccator durch N_2 verdrängt. Zuletzt wurde der Exsiccator evakuiert und im Trockenschrank auf der Polymerisationstemperatur gehalten. Polymerisationsdauer war stets 24 Stdn. Der Grundansatz war: 3 ml Acrylnitril, 9 ml destill. H_2O, 0,018 g Katalysator. Die einzelnen Polymerisationen und die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Näheres ist bei *Ullrich*[3] nachzulesen.

Tabelle 2

Nr.	Ansatz	Verfärbung des Pulvers nach 30 Min. bei 220°	Polymeris. Temp. °C
1	normal, AIBN, 0,018 g Emulgator	hellbraun	40
2	normal, AIBN, 0,036 g Emulgator	dunkelbraun	40
3	normal, AIBN (kein Emulgator!)	gelb	40
4	normal, $K_2S_2O_8$	hellgelb	40

Neben diesen Ansätzen wurde noch versucht, je einen Ansatz mit AIBN und $K_2S_2O_8$ unter ungereinigtem Stickstoff bei 60° C im Wasserstrahlvakuum zu polymerisieren. Die Induktionsperiode war länger (Sauerstoffspuren!), und vor allem war die Hitzeverfärbung (30 Min./220° C) viel stärker. Außerdem wurde je ein Ansatz mit AIBN und $K_2S_2O_8$ (normal, mit gereinigtem Stickstoff) bei Zimmertemp. angesetzt. Nach anfänglicher Trübung des Kaliumpersulfat-Ansatzes war hier die Polymerisation in zwei Tagen zu Ende, während der AIBN-Ansatz nach 10 Wochen noch keine Spur einer Polymerisation zeigte (das Vakuum wurde, wenn notwendig, erneuert). Dies kann einerseits auf die größere Löslichkeit des Kaliumpersulfats in Wasser, andererseits auf die relativ beträchtliche Stabilität von AIBN bei niedrigen Temp. zurückgeführt werden. Von dem Polymeren des Ansatzes 3 (Tab. 2) wurde ein Film gegossen (aus DMF) und sein UV-Spektrum aufgenommen; es ist in Abb. 1, Kurve 3 dargestellt. Es fällt auf, daß hier das P. A. N.-Maximum

[3] *A. Ullrich*, Diss. Universität Graz 1959.

bei 3750 mm^{-1} außergewöhnlich gut ausgeprägt ist, wie sonst nur nach Anbringen einer *Tyndall*-Korrektur. Allerdings liegt hier die Extinktion höher. Durch den nicht-oxydierenden Katalysator können hier keine Fremdgruppen eingebracht worden sein; da überdies die Polymerisation ebenfalls sehr schonend erfolgte, muß dieses Maximum wohl dem P. A. N., also den Nitrilgruppen, zugeschrieben werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden noch einfachen ammonpersulfat-katalysierten Polymerisationsansätzen verschiedene organische Stoffe zugesetzt. Es erfolgte in allen Fällen eine Verschlechterung hinsichtlich der Hitzeverfärbung, so daß wir auf diese Experimente nicht näher eingehen wollen.

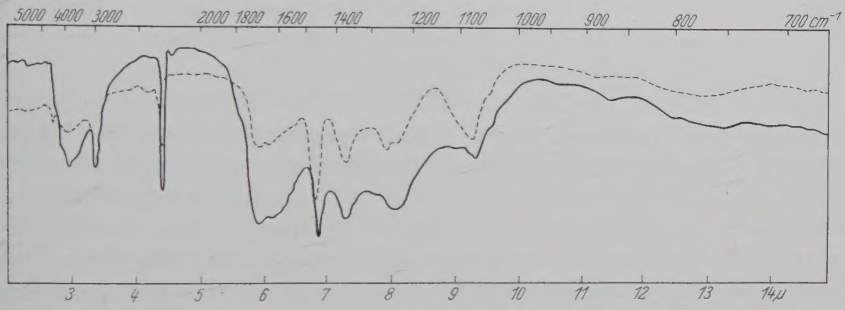


Abb. 2. UR-Spektren der Kondensationsprodukte aus P.A.N. und fl. NH_3
——————— 18 Stdn., 65—70° C, 30 atü
— — — — — — 36 Stdn., 65—70° C, 30—35 atü

Addition von NH_3 an P. A. N.

P. A. N.-Pulver wurde in absol. Äthanol suspendiert und durch eine Aceton/CO_2-Mischung abgekühlt. Hierauf wurde flüssiges NH_3 zugegeben, und zwar 100 ml auf 10 g P. A. N. (Näheres bei *Ullrich*[3]). Dieser Ansatz wurde im Autoklaven 18 Stdn. auf 65—70° C gehalten (Druck etwa 30 atü). Das Reaktionsprodukt war hellgelb, der Stickstoff-Gehalt geringfügig erhöht (26,94 gegen 26,4%). Nur mehr 3% des Reaktionsproduktes waren in DMF löslich. Mit HCl trat keine Entfärbung ein, jedoch zeigte ein HCl-Extrakt ein UV-Maximum bei 4800 mm^{-1}, an derselben Stelle wie der HCl-Extrakt von hitzegeschädigtem P. A. N. Durch Erhitzen mit 50proz. NaOH erfolgte Farbvertiefung und dann Entfärbung unter Lösung; es erfolgte also völlige Verseifung zur Säure. In einem zweiten Autoklavenversuch wurde 36 Stdn. bei 65—70° kondensiert (30—35 atü). Es wurde ein ockergelbes Produkt mit 26,99% N erhalten, das in DMF völlig unlöslich war. Der HCl-Auszug zeigte wieder bei 4700—4800 mm^{-1} ein UV-Maximum, ein zweites bei 2900 mm^{-1}. Die UR-Spektren dieser Proben sind in Abb. 2 dargestellt.

Molekulargewichtsbestimmung an hitzegeschädigtem P. A. N.

Das Molekulargewicht wurde nach der osmotischen Methode bestimmt, und zwar im Osmometer nach *Breitenbach* und *Forster*[4] mit Ultracella-fein-Filtern. Die bei 220° C verschieden lang hitzegeschädigten Proben wur-

[4] *J. W. Breitenbach* und *E. L. Forster*, Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 346 (1953).

den in DMF gelöst und hierauf osmotisch und auch viskosimetrisch bei 25° C vermessen. Einige wichtige Daten sind in Tab. 3 zusammengefaßt, die Variation des Molekulargewichtes (osmotisch) sowie der Grenzviskositätszahl sind außerdem in Abb. 3 und 4 graphisch dargestellt. Wurde P. A. N. länger als 4 Min. erhitzt, so zeigt es schon verminderte Löslichkeit; die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Rückwaage des ungelösten Materials. Leider konnten infolge der rasch zunehmenden Unlöslichkeit nur relativ wenig geschädigte Proben untersucht werden, und überdies dürfte durch die partielle Lösung auch eine Fraktionierung in dem Sinne erfolgen, daß die vernetzten Anteile im unlöslichen Rückstand angereichert sind. Doch ist eine Zunahme des Molekulargewichtes eindeutig erkennbar, wenngleich sie absolut nur gering ist. Dies ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß bei 20 Min. Schädigung bei 220° C schon mehr als die Hälfte unlöslich ist (vgl. [5]) und das DMF selektiv den noch

Tabelle 3

Schädigungsdauer in Min. (220°)	Verfärbung	M_{osm}	$[\eta]_{DMF}$
0	farblos	75 300	8,1
2	gelb	78 600	8,6
4	gelb	79 600	9,0
6	ocker	79 900	9,4
7	ocker	80 100	
10	braun	80 300	

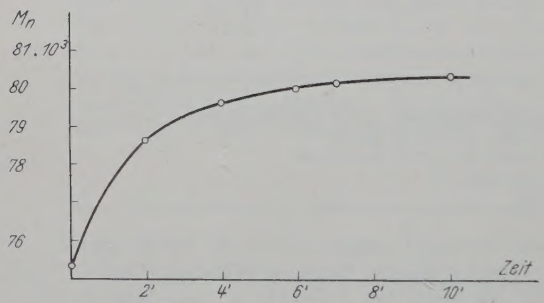


Abb. 3. Änderung des osmotischen Molekulargewichtes mit steigender Erhitzungsdauer

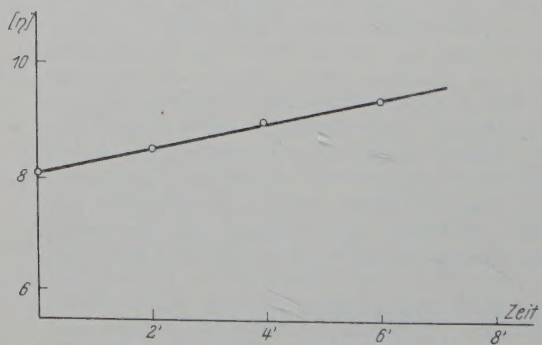


Abb. 4. Änderung der Grenzviscositätszahl mit steigender Erhitzungsdauer

[5] *W. Skoda, J. Schurz* und *H. Bayzer*, Z. physikal. Chem. **210**, 35 (1959); vgl. auch *H. Zahn* und *P. Schäfer*, Chem. Ber. **92**, 736, (1959); Makromol. Chem. **30**, 225 (1959).

wenig vernetzten und daher löslichen Anteil herauslösen wird. Übrigens steigt auch die Steigungskonstante der Viskositätskonzentrationsbeziehung mit zunehmender Schädigungsdauer, was ebenfalls auf eine Verzweigung hindeutet. Nebenbei soll erwähnt werden, daß wir auch für Vinyon N (40% P.A.N., 60% PVC) und für Vinyon HN (60% P.A.N., 40% PVC) einen Anstieg des k (nach *Martin*) beobachteten, wenn die Probe zunehmend hitzegeschädigt wurde[6].

Diskussion

Wird P.A.N. in einer Stickstoffatmosphäre auf etwa 200° C erhitzt, so verfärbt es sich, verliert aber kaum an Festigkeit. Erst bei etwa 320° C kommt es zur Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten (NH_3, H_2, HCN), und man erhält ein Destillat, das aus Aminen, Nitrilen und ungesättigten Verbindungen besteht. Als Ursache für die Hitzeverfärbung wird die Bildung von stickstoffhaltigen teilweise reduzierten heterocyclischen Ringen von Naphthyridin-Typ angenommen[7], wir selbst haben eine Vernetzung über Azomethingruppen vorgeschlagen[8]. Jedenfalls muß es zu einer Konjugation von mindestens 5 ungesättigten Gruppen (hier $>C{=}N-$) kommen, damit eine Absorption im Sichtbaren eintritt. Im Sinne der Verfärbungshypothese mit Naphthyridinringen würde das 5 anellierten Ringen entsprechen. Hier spielt eventuell auch die Stereospezifität eine Rolle. Gewöhnliches P.A.N. gilt als ataktisch; vielleicht bewirken Basen eine Inversion zur isotaktischen Struktur[9]. Übrigens neigt P.A.N. besonders dazu, Radikale einzuschließen[10]. Unsere These der Vernetzung über Azomethingruppen (die einen ersten Schritt darstellt, dem eine weitere Reaktion folgen muß, die zur erforderlichen Konjugation führt), wurde kürzlich kritisiert[7]. Da jedoch meist auf Ergebnisse an Polymethacrylnitril Bezug genommen wurde, halten wir es für überflüssig, in Hinblick auf unsere Messungen an Polyacrylnitril darauf näher einzugehen. Wir möchten nur darauf hinweisen, daß z. B. durch Erhitzen von Polyisopropenylmethylketon auf 300° ein dunkelbraunes Produkt entsteht, das ebenfalls aus anellierten Ringen besteht. Dennoch bleibt es gut löslich in Aceton, was als Argument dafür gewertet wird, daß keine Vernetzung vorliegt[11]. Es ist daher fraglich, ob Naphthyridinringsysteme zur Unlöslichkeit führen können. Vor allem aber scheint wesent-

[6] *H. Streitzig*, Diss. Universität Graz 1956.

[7] *N. Grassie, J. N. Hay* und *C. McNeill*, J. Polym. Sci. **31**, 205 (1958); vgl. J. Polym. Sci. **27**, 207 (1958).

[8] *J. Schurz*, J. Polym. Sci. **28**, 438 (1959).

[9] *C. L. Arcus* und *A. Bose*, Chem. and Ind. **1959**, 456.

[10] *D. J. R. Ingram, M. C. R. S. Symone* und *M. G. Townsend*, Trans. Faraday Soc. **54**, 409 (1958).

[11] *C. S. Marvel, E. H. Riddle* und *J. O. Corner*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 92 (1942); vgl. *A. K. Chaudhuri*, Makromol. Chem. **33**, 249 (1959).

lich, daß nach unseren Untersuchungen die Hitzeschädigung von P. A. N. von einer deutlichen Zunahme des Molekulargewichtes begleitet ist, die im Verein mit der Unlöslichkeit wohl als Beweis für eine Vernetzung gewertet werden kann. Die Hitzeschädigung von P. M. A. N. verläuft offenbar anders, da hier keine Vergrößerung des Molekulargewichtes beobachtbar ist und auch Unlöslichkeit erst bei sehr hohem Verfärbungsgrad (tieforange bis rot) erfolgt[7]. In diesem Zusammenhang soll auch erwähnt werden, daß bei der ionischen Polymerisation von Methacrylnitril ($LiNH_2$ und flüssiges NH_3 bei — 75° C) von vornherein gelb gefärbte Polymerisate entstehen[12] (vgl. unsere Kondensationsversuche mit flüssigem NH_3). Soweit die Befunde; vom Aufstellen einer Hypothese über die Verfärbung wollen wir absehen.

Den European Research Associates danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. *H. Bayzer* für die Ausführung der UR-Aufnahmen.

[12] *C. G. Overberger, E. M. Pearce* und *N. Mayer*, J. Polym. Sci. **34**, 109 (1959).

Die Acidität von Fluorwasserstoff in Wasser-Äthanol-Gemischen und die Leitfähigkeit von Fluorwasserstoff in Äthanol

Von

E. Nachbaur

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Juli 1960)

Es wurde die Säurefunktion H nach *Braude*[1] 2 molarer HF-Lösungen in Gemischen von Wasser mit 0—100 Volumprozent Äthanol unter Verwendung von p- und m-Nitroanilin als Indikatoren bestimmt. Dabei ergibt sich eine rasche Abnahme von H mit steigender Konzentration der organischen Komponente im Lösungsmittelgemisch. Bei ca. 75 Molprozent organischer Komponente konnte ein Minimum von H festgestellt werden. Die Deutung für die Änderungen von H in diesen Lösungen muß im Sinne von *Braude* und *Stern*[2] erfolgen, die einen Abbau der quasikristallinen Struktur des Wassers und eine damit verbundene Änderung der Proton-Acceptoreigenschaften desselben dafür verantwortlich machen.

Die Leitfähigkeit im System Fluorwasserstoff-Äthanol wurde bei 20° C und in einem Konzentrationsbereich von 2—10^{-4} m gemessen. Aus diesen Leitfähigkeitsmessungen konnte die Dissoziationskonstante von HF in Äthanol errechnet werden. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit jenem, der auf Grund der Aciditätsmessungen bestimmt werden konnte.

Der große Unterschied im sauren Charakter der Verbindungen HF und HCl, der sich aus dem Vergleich ihrer wäßrigen Lösungen ergibt, kann bei den schweren Halogenwasserstoffsäuren an Hand ihrer wäßrigen Lösungen nicht mehr aufgezeigt werden. *Schwarzenbach* und *Stensby*[3]

[1] *E. A. Braude*, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 1971.

[2] *E. A. Braude* und *E. S. Stern*, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 1976.

[3] *G. Schwarzenbach* und *P. Stensby*, Helv. Chim. Acta **42**, 2342 (1959).

konnten aber nachweisen, daß bei Verwendung eines weniger basischen Lösungsmittels als Wasser, nämlich Eisessig, die Unterschiede in der Acidität der drei Säuren HCl, HBr und HJ in charakteristischer Weise in Erscheinung treten. Es sei hier gleich zu Beginn darauf hingewiesen, daß die Begriffe „sauer" und „basisch", sowie „Acidität" und „Basizität" ausschließlich im Sinne *Brönsteds* angewendet werden, da dieses Definitionsschema eine einheitliche Behandlung aller protolytischen Reaktionen in beliebigen Lösungsmitteln zuläßt, soweit letztere entweder saure oder basische Eigenschaften aufweisen.

Ein Vergleich der wäßrigen Lösungen von HF und HCl mit ihren äthanolischen läßt nun bei den letzteren ebenfalls eine Verstärkung der Unterschiede in den sauren Eigenschaften dieser Verbindungen erwarten, da ja Äthanol eine geringere Basizität (Proton-Acceptorwirkung) besitzt als Wasser (sofern man verdünnte Lösungen in Äthanol bzw. Wasser betrachtet). Gleichzeitig ist allerdings zu berücksichtigen, daß infolge der niederen Dielektrizitätskonstanten von Äthanol ($DK = 26$) in dessen Lösungen die Substanzen wohl nur zum geringen Teil in Form von Ionen, sondern in der Hauptsache als Ionenassoziate vorliegen. Nach *Bruckenstein* und *Kolthoff*[4] kann man die zu erwartenden Erscheinungen in folgender Weise formulieren:

$$ROH + HX \overset{\text{I}}{\rightleftharpoons} ROH_2^+X^- \overset{\text{II}}{\rightleftharpoons} ROH_2^+ + X^- \qquad (1)$$

wobei Vorgang I, die Ionisation, vorwiegend für die Acidität solcher Lösungen von Bedeutung ist, während Vorgang II, die Dissoziation, im engen Zusammenhang mit der Leitfähigkeit solcher Lösungen steht.

Vergleicht man nun den auf Grund unserer Messungen erhaltenen Kurvenverlauf der Säurefunktion H von 2 m HF-Lösungen in Wasser-Äthanol-Gemischen als Lösungsmittel mit dem Kurvenbild, das *Braude* und *Stern* für 1 m HCl-Lösungen erhielten, so sind zwei charakteristische Unterschiede erkennbar (Abb. 1). Erstens ist das Aciditätsminimum solcher HF-Lösungen in bezug auf die HCl-Lösungen in den Bereich höherer Alkoholkonzentrationen (ca. 75 Molproz. Äthanol) verschoben, und zweitens zeigt sich, daß die rein äthanolische HF-Lösung eine beinahe um zwei Zehnerpotenzen kleinere Protonenaktivität aufweist als die rein wäßrige. Beide Erscheinungen lassen sich zwanglos durch die Tatsache erklären, daß es sich bei diesen HF-Lösungen um solche einer schwachen Säure, d. h. eines schwachen Elektrolyten handelt, so daß eine starke Abhängigkeit der Säuredissoziationskonstanten von der jeweiligen DK des Lösungsmittels (Wasser-Äthanol-Mischung) gegeben ist. Da nun bei abnehmender DK des Lösungsmittels, in diesem Falle

[4] *S. Bruckenstein* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2974 (1956) und **79**, 5915 (1957).

von 88 für reines Wasser auf 26 für reines Äthanol, immer eine starke Erniedrigung der Dissoziationskonstanten der Säure und damit eine starke Abnahme der Protonenaktivität festgestellt wird, kommt es nach dem Vorhergesagten zu einer immer stärkeren Verschiebung des Gleichgewichtes I in Gl. (1) nach der linken Seite.

Somit kann man das Zustandekommen des Kurvenbildes durch Überlagerung der zwei folgenden Vorgänge erklären: den einen Vorgang stellt die kontinuierliche Abnahme der Säurestärke von HF auf Grund der abnehmenden *DK* dar, den anderen Vorgang stellt die Zunahme der Basizität des Wassers, genauer der einzelnen Wassermolekeln dar, hervorgerufen durch den fortschreitenden Abbau der Nahordnungsstruktur des Wassers durch die Beimischung von Äthanol. Da nun in unserem Falle die Bestimmung der Protonenaktivität mit Hilfe der Indikatoren p- und m-Nitroanilin erfolgte, kommt es nach dem Vorhergesagten zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes

$$(nH_2O \cdot H^+) + B \rightleftharpoons BH^+ + nH_2O$$

(B = Indikatorbase)

nach der linken Seite, was einer Abnahme der gemessenen Protonenaktivität gleichkommt. Diese ist hervorgerufen durch den mit zunehmender Konzentration der organischen Phase eintretenden Ersatz der Protonensolvate ($n H_2O \cdot H^+$) durch Hydroniumionen H_3O^+, welche eine schwächere Säure darstellen als die vorgenannten Protonensolvate (näheres s. *Braude* und *Stern*[2]). Der letztere Vorgang erreicht allerdings sein Maximum bereits bei ca. 50—60 Molproz. Äthanol, weshalb auch bei den von *Braude* und *Stern* untersuchten HCl-Lösungen das Aciditätsminimum in diesem Bereich liegt. Die schon erwähnte Verschiebung dieses Minimums gegen höhere Alkoholkonzentrationen im Falle der HF-Lösungen ist hiermit wohl vor allem auf die festgestellte zusätzliche Abnahme der Dissoziationskonstanten des HF zurückzuführen.

Die Berechnung der Dissoziationskonstanten von HF in Äthanol wurde durch eine von *Braude* angegebene Gleichung ermöglicht, welche folgendermaßen lautet:

$$H = \log K_B^S - \log K_B^{H_2O} + 0{,}5 \log K_A c_A$$

und nur für Substanzen mit sehr kleinem Dissoziationsgrad Gültigkeit besitzt.

K_B^S = Indikatorkonstante im Lösungsmittel S, im vorliegenden Falle Äthanol
$K_B^{H_2O}$ = Indikatorkonstante in Wasser
K_A = gesuchte Dissoziationskonstante von HF in Äthanol
c_A = Konzentration der äthanol. HF-Lösung
H = Säurefunktion nach *Braude*

Die mit Hilfe unserer Meßdaten (s. exper. Teil) durchgeführte Berechnung ergibt für die Dissoziationskonstante von HF in Äthanol ($c_A = 2\,m$) einen Wert von $K_A = 4 \cdot 10^{-7}$, welcher mit dem aus den Leitfähigkeitsmessungen (s. weiter unten) abgeleiteten gut übereinstimmt.

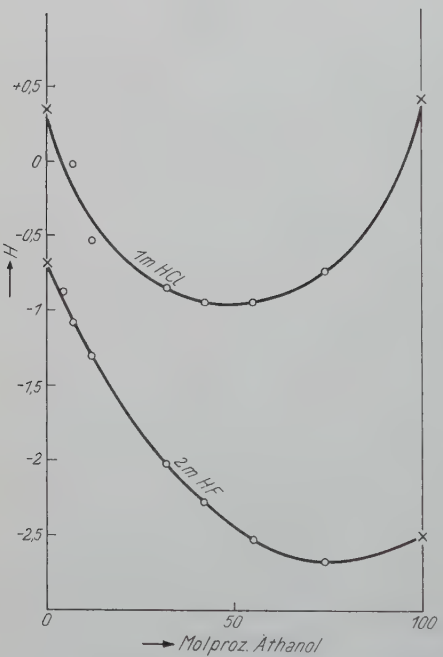


Abb. 1. Abhängigkeit der Säurefunktion H von der Lösungsmittelzusammensetzung von 1 m HCl und 2 m HF in Wasser-Äthanol-Gemischen

Die Leitfähigkeit im System HF-Äthanol (s. Abb. 2) zeigt alle Charakteristika einer Lösung eines schwachen Elektrolyten in einem Lösungsmittel niederer DK. Die Dissoziation ist bereits so gering, daß man die interionischen Wechselwirkungen vernachlässigen und für eine näherungsweise Berechnung der Dissoziationskonstanten von HF in Äthanol folgenden Ansatz treffen kann. Setzt man für die Aktivitätskoeffizienten $f \cong 1$, den Dissoziationsgrad $\alpha = \dfrac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$ und für $1 - \alpha \cong 1$, so erhält man für die Dissoziationskonstante

$$K_A = \alpha^2 \cdot c_A = \frac{\Lambda_c^2}{\Lambda_0^2} \cdot c_A \text{ bzw.}$$

$$\log \Lambda_c = \tfrac{1}{2} \log K_A \cdot \Lambda_0^2 - \tfrac{1}{2} \log c_A \,. \quad (2)$$

Allerdings ist eine solche näherungsweise Berechnung von K_A nur möglich unter Zuhilfenahme eines geschätzten Λ_0-Wertes, da die Beweglichkeit des F′-Ions nur in Methanol, nicht aber in Äthanol bekannt ist. Aus dem Vergleich der F′-Ionenbeweglichkeit in Methanol mit den bekannten Beweglichkeiten des etwa gleich großen OH′-Ions in Methanol und Äthanol läßt sich jedoch für die Beweglichkeit des F′Ions in Äthanol ein Wert von $l_0 = 16$ abschätzen. Daraus ergibt sich für Λ_0 (Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung) ein Wert von $\Lambda_0 = 76$. Unter Verwendung dieses Λ_0-Wertes errechnet sich dann die Dissoziationskonstante von HF in Äthanol bei 20^0 C zu $K_A = 1 \cdot 10^{-7}$.

Laut Gl. (2) müßte nun bei Gültigkeit der oben genannten Bedingungen $\log \Lambda_c$ eine lineare Funktion von $\log c_A$ sein. Wie aus Abb. 2 entnommen werden kann, ist bei genügender Verdünnung ($< 0{,}01$ mm) diese Forderung auf Linearität wohl hinlänglich erfüllt, doch stimmt die Neigung des geradlinigen Kurventeiles mit der berechneten Neigung nicht überein. Die Tatsache einer zu steilen $\log \Lambda_c - \log c_A$-Kurve spricht für

das Auftreten von Assoziationserscheinungen, wobei sich Ionendipole (assoziierte Ionenpaare) ausbilden, die naturgemäß keinen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten, so daß es zu einer rascheren Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Konzentration kommt. Im Sinne der Assoziationstheorie von *Bjerrum*[5] müßte eine Lösung, die kleine, stark solvatisierte Ionen enthält, gegenüber einer solchen, die große, d. h. schwach solvatisierte Ionen enthält, eine geringere Abweichung von der geforderten Neigung der $\log \Lambda_c - \log c_A$ Kurve aufweisen als letztere. Ein Vergleich der $\log \Lambda_c - \log c_A$-Kurven der Systeme HF-Äthanol und

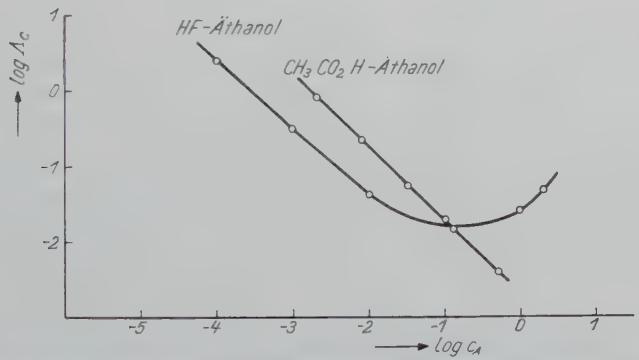


Abb. 2. Äquivalentleitfähigkeit von HF in Äthanol bei 20° C und von Essigsäure in Äthanol bei 30° C in Abhängigkeit von der Säurekonzentration

Essigsäure-Äthanol bestätigt aber nicht die Richtigkeit dieser Forderung (Abb. 2). Die Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit oberhalb des Minimums im System HF-Äthanol dürfte wohl im Sinne von *Fuoss* und *Kraus*[6] zu deuten sein. Diese Autoren machen für die Zunahme der leitenden Teilchen die Ausbildung höherer Ionenkomplexe, und zwar zunächst von Tripelionen etwa nach dem Schema

$$A^+B^- + A^+ = A^+B^-A^+;\ B^- + A^+B^- = B^-A^+B^-$$

verantwortlich. Diese Ausbildung von Tripelionen führt zu einer Verschiebung des primären Dissoziationsgleichgewichtes $AB = A^+ + B^-$ nach der rechten Seite und mithin zu einer Teilchenvermehrung.

Experimenteller Teil

1. *Die Acidität von HF in Wasser-Äthanol-Gemischen als Lösungsmittel*

Als Maß für die Protonenaktivität wurde die Säurefunktion H nach *Braude* gewählt, welche den negativen Wert der *Hammett*schen Funktion H_0 darstellt

[5] *N. Bjerrum*, Kgl. danska Vidensk. math.-fysiske Medd. (7) **9**, 3 F. s. M. (1926).

[6] *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1019 (1933).

und den Vorteil hat, daß mit steigender Protonenaktivität auch der Wert von H ansteigt. Ihre Definition lautet wie folgt:

$$H = \log \frac{BH^+}{B} - \log K_B^{H_2O}. \quad (3)$$

$K_B^{H_2O}$ stellt die Gleichgewichtskonstante des Vorganges $B + H^+ = BH^+$ in verd. wässr. Lösung dar, wobei mit B die Indikatorbase bezeichnet ist. In der vorliegenden Arbeit wurden p- und m-Nitroanilin als Indikatoren verwendet. Laut Gl. (3) ist somit die Protonenaktivität direkt proportional dem Indikatorverhältnis $I = BH^+/B$, welches spektralphotometrisch bestimmt wurde.

$$I = \frac{E_n - E_a}{E_a - E_s}.$$

E_n = molek. Extinktionskoeff. am Absorptionsmax. (λ_n) in neutraler Lösung
E_a = molek. Extinktionskoeff. am Absorptionsmax. (λ_a) in saurer Lösung
E_s = molek. Extinktionskoeff. am Absorptionsmax. (λ_a) von Nitrobenzol in der gleichen Lösung, in der E_a gemessen wird.

E_s (der Extinktionskoeff. der Molekel BH^+) kann deshalb aus der Lichtabsorption von Nitrobenzol bestimmt werden, da festgestellt worden ist, daß das Absorptionsspektrum eines aromatischen Amines $R—NH_2$ in genügend stark saurer Lösung identisch wird mit dem des Aromaten R—H.

Meßergebnisse:

Tabelle 1. Indikatorverhältnisse für *p*-Nitroanilin von 2 m HF-Lösungen in Wasser-Äthanol-Gemischen (Meßtemp. 20° C)

Volumproz. Äthanol	λ_n	E_n	λ_a	E_a	E_s	I
0	378	12,800	378	4,500	50,5	1,86
10	380	13,300	380	6,100	40	1,20
20	385	13,800	383	7,900	29	0,75
40	385	15,300	384	12,700	32	(0,21)
60	384	16,200	382	14,500	34	(0,12)
70	380	16,400	382	15,400	34	(0,07)
80	378	16,400	—	—	—	—
90	378	16,200	—	—	—	—
100	374	15,200	—	—	—	—

Tabelle 2. Indikatorverhältnisse für m-Nitroanilin von 2 m HF-Lösungen in Wasser-Äthanol-Gemischen (Meßtemp. 20° C)

Volumproz. Äthanol	λ_n	E_n	λ_a	E_a	E_s	I
40	364	1450	(350)	246	155	13,2
60	367	1450	355	512	149	2,58
70	369	1450	365	650	88,6	1,45
80	372	1450	368	850	83	0,78
90	373	1450	370	945	67	0,57
100	373	1450	370	805	66	0,87

Tabelle 3. Säurefunktion H von HF-Lösungen in Wasser-Äthanol-Mischungen

$H = \log I$ (p-Nitroanilin — 0,954
$H = \log I$ (m-Nitroanilin) — 2,43

Volumproz. Äthanol	Molproz. Äthanol	H
0	0	— 0,68
10	4,65	— 0,87
20	7,1	— 1,08
40	12,0	— 1,31
60	31,8	— 2,02
70	42,0	— 2,27
80	55,2	— 2,53
90	73,8	— 2,67
100	100	— 2,49

x Volumproz. Äthanol bezeichnet eine Mischung von x ml Äthanol und (100 — x) ml Wasser, welches die entsprechende Menge Säure enthält, um eine 2 m Lösung zu ergeben. Zwecks Korrektion der auftretenden Volumskontraktion wurde mit einer Mischung von x ml Äthanol und (100 x) ml Wasser auf 100 ml genau aufgefüllt.

Für die Mischungen, welche mehr als 20 Volumproz. Äthanol enthielten, mußte ein stärker basischer Indikator als p-Nitroanilin ($K_B = 9$) verwendet werden, und zwar m-Nitroanilin ($K_B = 270$), da für ersteres die Werte für das Indikatorverhältnis I zu klein wurden, um noch genügend Genauigkeit zu besitzen. Die Zahlenwerte für λ_n und E_n wurden für beide Indikatoren von *Braude* und *Stern* übernommen.

Verwendete Substanzen:

Die Entwässerung des verwendeten Äthanols erfolgte mit CaO und Mg-Äthylat[7]. Die wässrigen HF-Lösungen entsprechender Konzentration wurden durch Verdünnen einer ca. 40proz. Fluorwasserstofflösung (Merck p. a.) hergestellt. Die absolut-alkohol. HF-Lösung wurde durch Eindestillieren, von durch Elektrolyse entwässertem, flüssigen Fluorwasserstoff in wasserfreien Alkohol dargestellt.

Die Reinigung von p-Nitroanilin erfolgte durch Vakuumsublimation, die von m-Nitroanilin durch Wasserdampfdestillation und Umkristallisation. Sämtliche verwendeten Gefäße, sowie Pipetten und Büretten etc. bestanden aus Polyäthylen, bzw. Plexiglas.

Die spektralphotometrischen Messungen wurden an einem Gerät der Fa. Beckman, Type DU durchgeführt; für Lösungen niederen Alkoholgehaltes kamen Plexiglas-Küvetten, für solche hohen Alkoholgehaltes Küvetten aus Quarzglas in Anwendung.

2. *Die Leitfähigkeit im System Fluorwasserstoff-Äthanol*

Die Bestimmung der spezifischen- bzw. Äquivalentleitfähigkeit wurde mit einer Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke der Type GM 4249/01 durchgeführt. (Der absolute Meßfehler mit Einschluß des Ablesefehlers beträgt in dem zu

[7] *H. Lund* und *J. Bjerrum*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 210 (1931).

messenden Bereich von 0,1—10 Megohm maximal 5%.) Die Meßzelle bestand aus flußsäurebeständigen Kunststoffen (Teflon, Kel-F, Polyäthylen) und war in ihren äußeren Abmessungen der gläsernen Meßzelle (Tauchzelle) von Philips, Type GM 4221, nachgebaut. Alle Messungen wurden in Polyäthylengefäßen, welche sich in einem Thermostaten (Temperaturabweichung $< 0{,}1°$ C) befanden, ausgeführt.

Als Ausgangslösung diente eine 2 molare absolut-alkoholische Fluorwasserstofflösung (Darstellung s. oben), alle anderen Fluorwasserstofflösungen wurden durch Verdünnen dieser Ausgangslösung erhalten.

Meßergebnisse:

Die folgenden Meßdaten stellen korrigierte Werte dar, d. h. die Leitfähigkeit des reinen Äthanols ist bereits in Abzug gebracht. Meßtemp.: 20° C. Spezif. Leitfähigkeit des verwendeten Äthanols: $2 \cdot 10^{-7}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$.

Tabelle 4. Spezifische Leitfähigkeit (k) und Äquivalentleitfähigkeit (Λ_c) im System HF-Äthanol

HF-Konzentration in Molen	k	Λ_c
2	$0{,}945 \cdot 10^{-4}$	$4{,}72 \cdot 10^{-2}$
1	$2{,}61 \cdot 10^{-5}$	$2{,}61 \cdot 10^{-2}$
0,1	$2{,}16 \cdot 10^{-6}$	$2{,}16 \cdot 10^{-2}$
0,01	$6{,}78 \cdot 10^{-7}$	$6{,}78 \cdot 10^{-2}$
0,001	$3{,}22 \cdot 10^{-7}$	0,322
0,0001	$2{,}62 \cdot 10^{-7}$	2,62

Herrn Prof. Dr. *E. Hayek* und Herrn Doz. Dr. *A. Engelbrecht* danke ich für wertvolle Diskussionen.

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 5. Mitt.:*

Darstellung von reinstem α-Aluminiumoxyd und Diaspor

Von

K. Torkar

Unter Mitarbeit von **H. Krischner**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1960)

Über verschiedene Darstellungsmöglichkeiten von reinstem α-Aluminiumoxyd wird berichtet. Ein „aktives" α*-Al_2O_3 wurde erhalten und untersucht. Bei Bewässerungsversuchen unter Druck geht dieses Produkt in Böhmit bzw. Diaspor über. Dadurch gelang es erstmalig, reinsten Diaspor ohne Zusatz von Impfkristallen herzustellen. Eine weitere Möglichkeit Diaspor herzustellen wurde bei der Zersetzung von metallischem Al mit Wasserdampf unter Druck gefunden.

Korund, das stabile α-Aluminiumoxyd, kann auf verschiedene Weise gewonnen werden. Schon *F. Haber*[1] wies darauf hin, daß alle genügend reinen Aluminiumhydroxyde und -oxyde bei Temperaturen über 1200° C in die stabile α-Form übergehen. Dieser Korund stellt das wasserfreie Aluminiumoxyd dar, das auf diese Weise in einer äußerst reaktionsträgen Form erhalten wird. Es ist in Säuren und Laugen praktisch unlöslich, die spezif. Oberfläche nach BET ist kleiner als 3 m^2/g. Auch nach sehr langer Behandlung mit Wasserdampf unter Druck bei erhöhter Temperatur ist keine Reaktion feststellbar.

* 4. Mitt., Mh. Chem. **91**, 658 (1960).

[1] *F. Haber*, Naturwiss. **13**, 1007 (1925).

Für die Herstellung eines reinen stabilen α-Aluminiumoxydes erhitzten wir Reinstbayerit bzw. Reinstböhmitpräparate, die nach einem in den ersten drei Mitteilungen angegebenen Verfahren hergestellt wurden, auf Temperaturen von 1200° C. Die so erhaltenen Präparate wiesen scharfe Röntgeninterferenzen auf und entsprachen in ihren Eigenschaften den in der Literatur für α-Al_2O_3 angegebenen Werten. Dabei war es bemerkenswert, daß äußerst reine Aluminiumhydroxyde bei langsamer thermischer Zersetzung früher in Korund übergehen als verunreinigte Produkte. So konnte bei der Erhitzung von Reinstbayerit auf 880° C nach einigen Wochen reines α-Aluminiumoxyd erhalten werden, während bei verunreinigten Präparaten, bei sonst gleicher Behandlungsweise, Temperaturen um 1200° C notwendig sind.

Bei wesentlich tieferen Temperaturen kann man Korund herstellen, wenn man das α-Aluminiumhydroxyd, den Diaspor, thermisch behandelt. Bei etwa 420° C geht Diaspor in α-Aluminiumoxyd über. Um auf diesem Wege reinen Korund herstellen zu können, ist es allerdings notwendig, ein Verfahren zur Darstellung reinsten Diaspors zu kennen, da natürlich vorkommender Diaspor nie diese extreme Reinheit aufweist, wie wir sie für unsere Untersuchungen verlangen.

Auch bei hydrothermalen Methoden kann man zu Korund gelangen. Erhitzt man beliebige Aluminiumhydroxyde oder -oxyde bei Temperaturen von etwa 430° C und darüber und Wasserdampfdrucken von über 30 Atm, so erhält man einen gut kristallisierten Korund. Je nach verwendetem Ausgangsmaterial können die angeführten Grenzen durch Veränderung der Aufheizzeit und Reaktionsdauer stark verschoben werden. In seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften entspricht dieses unter Druck gewonnene Produkt einem Korund, der durch thermische Entwässerung bei wesentlich höheren Temperaturen erhalten wurde.

Zersetzt man metallisches Al unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen über 400° C und Wasserdampfdrucken von über 100 Atm, so erhält man ebenfalls einen gut kristallisierten Korund, der sich von dem oben beschriebenen Produkt nicht unterscheidet. Bei Reaktionszeiten über 8 Stunden liegt die mittlere Teilchengröße des erhaltenen Korundes meist über 10 000 Å.

Bei Temperaturen zwischen 320 und etwa 400—450° C erhält man bei Behandlung von metallischem Al mit Wasserdampf bei Drucken von 15 bis etwa 100 Atm ein Produkt, das röntgenographisch die Linienfolge des α-Al_2O_3 aufweist. Dieses Produkt, das von uns als aktives α*-Aluminiumoxyd bezeichnet wird, unterscheidet sich von den bei höheren Wasserdampfdrucken erhaltenen Alpha-Aluminiumoxyden wesentlich. Die Röntgeninterferenzen sind verbreitert, die Interferenzintensitäten sind stark geschwächt. Der Wassergehalt wurde mit 0,14 bis

0,17 Molen H_2O/Mol Al_2O_3 festgestellt, die Dichte betrug 3,6—3,7 g/ccm (für stabilen Korund beträgt die Dichte 3,96 g/ccm). Röntgenographisch wurde die mittlere Primärteilchengröße mit 400—800 Å bestimmt, die spezif. Oberfläche nach BET betrug 40—60 m^2/g. Dieses aktive α*-Aluminiumoxyd, das in den meisten Fällen noch eine geringe Menge von Autoklaven-Gamma (vgl. Mitt. 4) enthielt, war in heißer Schwefelsäure (1 : 1), sowie in kochender Flußsäure löslich. Das ist bemerkenswert, da sich stabiles α-Al_2O_3 in diesen Säuren nicht merklich löst.

Tabelle 1. Herstellung von aktivem α*-Al_2O_3 aus Al + H_2O im Autoklaven

A. Von Aluminiumspänen ausgehend

Temp. C	Druck Atm	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
330	20	9	Alpha*† + (Böhmit)
360	50	24	Alpha* + (Böhmit)
380	65	27	Alpha* + Gamma†† + (Böhmit)
385	100	34	Alpha* + K I†††
400	20	17	Alpha* + (Böhmit) + (Gamma)
420	60	48	Alpha* + (Gamma)
450	60	75	Alpha* + Gamma

B. Von Aluminiumwürfeln ausgehend

Temp. °C	Druck Atm	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
330	30	24	Alpha* + (Böhmit)
350	50	24	Alpha* + Böhmit
360	30	60	Alpha*
360	80	33	Alpha* + (Gamma)
380	80	56	Alpha*
400	18	200	Alpha*
420	100	24	Alpha* + KI

† Unter Alpha* wird ein aktives α*-Aluminiumoxyd verstanden.
†† Unter „Gamma" wird hier immer ein Autoklaven-Gamma verstanden, über das in Mitt. 4 berichtet wurde.
††† K I ist die Aluminiumoxydform K I, über die ebenfalls in Mitt. 4 berichtet wurde.

In Tab. 1 sind einige Reaktionen angeführt, bei denen aktives α*-Aluminiumoxyd erhalten wurde. Für diese Versuche wurden Hochdruckautoklaven verwendet, die in Mitt. 3 näher beschrieben wurden. Die Aufheizdauer des Druckgefäßes betrug zwischen 40 und 50 Minuten.

In Abb. 1 ist die elektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen aktiven α*-Aluminiumoxydes abgebildet. Das Aluminiumoxyd wurde nach Bedampfen mit Kohlenstoff vor der Aufnahme mit heißer Schwefel-

säure herausgelöst. Bei dem schwarzen Sechseck am Rand des Bildes, das sich unter den angegebenen Umständen als unlöslich erwies, dürfte es sich um einen stabilen Korund handeln. Diese Aufnahme (ebenso wie Abb. 3) konnte am Institut für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule in Graz durchgeführt werden, wofür wir Herrn Dr. *F. Grasenick* an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen.

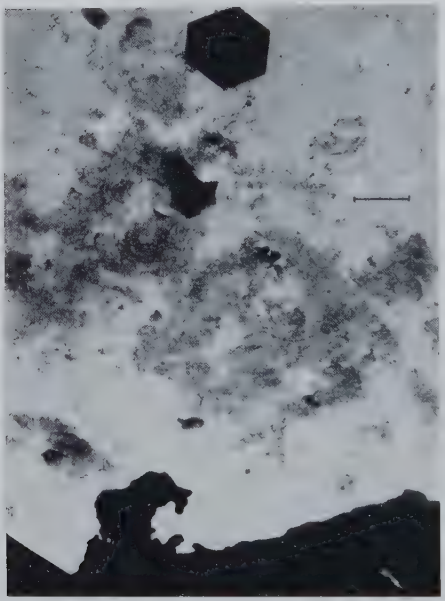


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von aktivem α^*-Al_2O_3 (C-Hülle)

Eine weitere Möglichkeit, ein sehr reaktionsfreudiges, aktives α^*-Aluminiumoxyd herzustellen, besteht in der Hydrolyse von Aluminiumfluorid. Unter bestimmten Bedingungen erhält man dabei ein Produkt, das dem hier beschriebenen in vielen Eigenschaften gleicht, aber in einer noch aktiveren Form erhalten wurde. Über diese Ergebnisse wird in einer späteren Mitteilung ausführlicher berichtet.

Den deutlichsten Beweis für die Aktivität der in Autoklaven erhaltenen α^*-Al_2O_3-Präparate lieferten aber die Bewässerungsversuche unter Druck. Während stabiler Korund auch nach sehr langer Behandlung mit Wasserdampf bei erhöhten Drucken und Temperaturen keine Reaktion zeigt, konnte unser aktives α^*-Aluminiumoxyd zu Aluminiumhydroxyden bewässert werden. Das ist deshalb bemerkenswert, da bei diesen Bewässerungsversuchen nicht nur Böhmit erhalten wurde, sondern auch die Darstellung eines äußerst reinen Diaspors möglich war.

Die Bewässerungsversuche unter Druck wurden so ausgeführt, daß das aktive α^*-Aluminiumoxyd in einem Platintiegel in den Autoklaven eingesetzt wurde. Der Autoklav wurde dann mit einer bestimmten Menge Wasser gefüllt und aufgeheizt. Die Reaktionstemperatur betrug bei allen in folgender Tabelle angeführten Reaktionen 300° C, der Reaktionsdruck 87 Atm. Die Reaktionszeiten schwankten zwischen 20 und 240 Stunden.

Wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, gelang die Bewässerung dieser aktiven α^*-Aluminiumoxyde sowohl zu Böhmit als auch zu Diaspor. Bei kurzen

Reaktionszeiten wurde in allen Fällen zunächst Böhmit festgestellt, der meist eine mittlere Teilchengröße von über 10 000 Å aufwies. Bei längerer Behandlungsdauer wurde dann, wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, bei einer Reihe von Präparaten eine Bewässerung zu Diaspor erzielt.

Tabelle 2. Bewässerungsversuche an aktiven α*-Aluminiumoxyden bei einer Temperatur von 300° C und einem Wasserdampfdruck von 87 Atm

Temp. °C	Druck Atm	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
360	20	56	Alpha* + (Böhmit)	72	Böhmit + (Alpha)
370	60	65	Alpha* + (Gamma)	48	Böhmit + Alpha
370	60	65	Alpha* + (Gamma)	80	Diaspor
390	30	130	Alpha*	20	Böhmit + Alpha
420	60	48	Alpha* + (Gamma)	73	Diaspor
420	100	12	Alpha* + K I	73	Diaspor
450	60	32	Alpha* + (Gamma)	80	Alpha + (Gamma) + (Böhmit)
450	60	32	Alpha* + (Gamma)	120	Diaspor

Die Möglichkeit, reinen Diaspor auf diesem Wege herzustellen, erscheint uns von Wichtigkeit, da es bisher noch nicht gelungen ist, Diaspor ohne Verwendung von Impfkristallen darzustellen. *G. Ervin* und *E. Osborne*[2] sowie *A. Laubengayer* und *R. Weisz*[3] berichten in ihren Arbeiten über ein Wachstum von Diaspor an Impfkristallen, doch konnte bei diesen Arbeiten meist nur die Tendenz eines Wachstums festgestellt werden. *N. Drushinina*[4] gelang es nur unter Zusatz von Impfkristallen, aus alkalischer Lösung unter Druck Diaspor herzustellen. Ohne Impfkristalle erhielt sie in allen Fällen Böhmit. Vor allem in älteren Arbeiten wurde vielfach behauptet, Diaspor künstlich hergestellt zu haben. Diese Annahme erwies sich allerdings bei Wiederholung der Experimente und röntgenographischer Untersuchung der Präparate als irrig, da in allen uns bekannten Fällen Böhmit erhalten wurde. Vgl. *G. Fiedel*[5], *St. J. Thugutt*[6] sowie *C. Doelter*[7].

Die Frage, warum es nur bei bestimmten aktiven α*-Aluminiumoxydpräparaten gelang, sie zu Diaspor zu bewässern, erklären wir damit, daß bei der Bildung des aktiven α*-Aluminiumoxydes aus Al und Wasser unter bestimmten Bildungsbedingungen Diasporkeime vorgebildet werden, die bei der Bewässerung die Bildung von Diaspor ermöglichen.

---

[2] *G. Ervin* und *E. Osborne*, J. Geol. **59**, 381 (1950).
[3] *A. Laubengayer* und *R. Weisz*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 247 (1943).
[4] *N. Drushinina*, Dokl. Akad. Nauk USSR **88**, 133 (1953).
[5] *G. Fiedel*, Bull. Soc. Franç. Mineral. **14**, 7 (1891).
[6] *St. J. Thugutt*, N. Jb. Mineral. Geol. Beilage **9**, 554 (1895).
[7] *C. Doelter*, Mineralog. petrogr. Mitt. **25**, 108 (1906).

Diese Keime sind röntgenographisch nicht bestimmbar, doch gelang es uns, sie elektronenmikroskopisch nachzuweisen.

Eine weitere Möglichkeit, ohne Verwendung von Impfkristallen zu Diaspor zu gelangen, fanden wir bei der direkten Reaktion von metallischem Al mit Wasserdampf im Autoklaven. Bei Temperaturen über etwa 340° C und Drucken von über 100 Atm erhielten wir wechselnde Mengen Diaspor neben Böhmit. Dieses Diasporgebiet schließt sich also an das in Mitt. 3 angegebene Böhmitgebiet gegen höhere Drucke an und wird von der Al_2O_3-Form K I sowie von stabilem Korund gegen höhere Temperaturen begrenzt. In Abb. 2 wurde im Diagramm nach *Ervin* und *Osborne* das Gebiet, in dem bei unseren Versuchen Diaspor erhalten wurde, schraffiert eingezeichnet. Sowohl bei der direkten Zersetzung von metallischem Al mit Wasserdampf als auch bei der Bewässerung aktiver α^*-Al_2O_3 Präparate wurde Diaspor etwa in dem Zustandsgebiet gefunden, in dem *Ervin* und *Osborne* ein Wachstum von Diaspor an eingebrachten Impfkristallen feststellen konnten. Links von der im Diagramm eingezeichneten Wasserdampfkurve wurden bei uns keine Versuche durchgeführt. Ferner wurde in Abb. 2 das Entstehungsgebiet des aktiven α^*-Al_2O_3, das bei tieferen Drucken gelegen ist, ebenfalls durch Schraffen kenntlich gemacht.

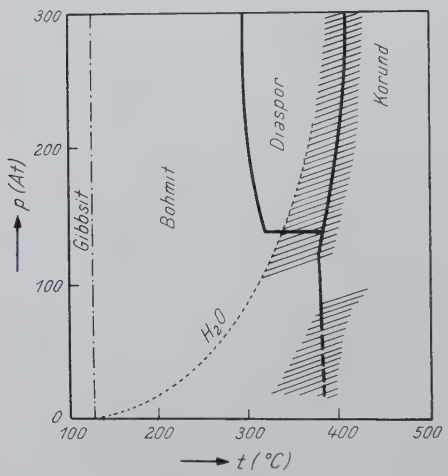


Abb. 2. Bildungsgebiet von Diaspor (oben) und aktivem α^*-Al_2O_3 (unten)

Tabelle 3. Herstellung von Diaspor durch direkte Zersetzung von Aluminiumspänen mit Wasserdampf unter Druck

Temp. °C	Druck Atm	Reakt. Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
350	125	9	Böhmit u. Diaspor
360	160	15	Böhmit u. Diaspor
370	215	8	Böhmit u. Diaspor
385	200	9	Diaspor u. Böhmit
390	200	30	Diaspor u. Böhmit

In Tab. 3 sind einige Reaktionen angegeben, bei denen Diaspor erhalten wurde.

Sowohl bei der Herstellung von Diaspor durch Bewässerung von aktivem α*-Aluminiumoxyd als auch bei der Zersetzung von metallischem Al im Autoklaven wurde der Diaspor in Form von Stäbchen oder Leisten erhalten. Die Dicke dieser Leisten schwankte zwischen 0,1—3 μ, die Länge betrug bis zu 40 μ. In Abb. 3 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme solcher Diasporleisten zu sehen. Diese Aufnahme wurde nach Bedampfen der Kristalle mit Kohlenstoff und nachträglichem Herauslösen durchgeführt. Das Herauslösen aus den Kohlenstoffhüllen war wegen der Schwerlöslichkeit des Diaspors schwierig, wurde aber durch abwechselnde Behandlung mit heißer Flußsäure und heißer Schwefelsäure ermöglicht.

Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme von einem im Autoklaven hergestellten Diaspor (C-Hülle)

Ein durch Bewässerung von aktivem α*-Al_2O_3 erhaltener Diaspor wurde näher untersucht. Das Röntgendiagramm war scharf und stimmte mit den ASTM-Werten überein. Der Wassergehalt lag zwischen 1,00 und 1,05 Molen H_2O/Mol Al_2O_3. Die Dichte wurde mit 3,36—3,40 g/ccm bestimmt (Literaturangabe 3,40 g/ccm. Vgl. *R. Fricke*[8]).

Über den thermogravimetrischen Abbau eines solchen Diaspors wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

[8] *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, Handbuch allg. Chemie IX, „Oxyde und Oxydhydrate", Akad. Verlagsges. Leipzig 1937.

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 6. Mitt.:*

Das Zustandsdiagramm Al_2O_3/H_2O

Von

Karl Torkar

Unter Mitarbeit von **H. Krischner**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1960)

Nach Umsetzungsreaktionen von metallischem Al mit Wasserdampf im Autoklaven bei Temperaturen zwischen 100 und 500° C bei Drucken bis zu 300 Atm wurde ein Zustandsschaubild für das System Al_2O_3/H_2O gezeichnet. Es wurden Bildungsbedingungen für Bayerit, Böhmit, Diaspor, Al_2O_3-Form K I, Autoklaven-Gamma und α-Al_2O_3 angegeben. Bayerit wird als das beständige Trihydroxyd angesehen, Gibbsit als eine Natrium-stabilisierte Form. Für den Übergang von Böhmit bzw. Diaspor zu Korund wurde eine Gleichgewichtskurve gezeichnet. Aus dem Vergleich dieser Kurve mit Arbeiten anderer Autoren wird vermutet, daß es bisher in keinem Falle gelungen ist, ein echtes Gleichgewicht experimentell zu erfassen, da immer mindestens eine Reaktionskomponente einen Mehrgehalt an Energie aufweist, wodurch die Lage der Umwandlungskurve verändert wird.

Es sind eine große Anzahl von Arbeiten bekannt, die sich mit der Bestimmung von Gleichgewichtszuständen im System Aluminiumoxyd/Wasser beschäftigen. Bei den älteren Arbeiten wurden meist Entwässerungsreaktionen bei Atmosphärendruck oder stark vermindertem Druck durchgeführt. Zu erwähnen sind vor allem die zahlreichen Veröffentlichungen von *G. F. Hüttig* und Mitarbeitern[1], die zur Druckein-

* 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 757 (1960).

[1] *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, Handbuch d. allg. Chemie IX, „Hydroxyde und Oxydhydrate", Leipzig 1937.

stellung das Tensieudiometer verwendeten. *R. Fricke*[1] bediente sich kleinerer Druckräume, mußte aber trotzdem oft monatelang auf konstante Druckeinstellung warten, wobei in vielen Fällen keine reproduzierbaren Werte erhalten wurden. Wie aus kritischen Betrachtungen dieser beiden Autoren hervorgeht, konnte in den wenigsten Fällen von einem exakt erfaßten Gleichgewicht gesprochen werden. Die Abgabe von Wasserdampf aus den kristallisierten Hydroxyden und damit die Gleichgewichtseinstellung erfolgt bei Entwässerungsvorgängen so langsam, daß weder nach statischen noch nach dynamischen Methoden wirkliche Gleichgewichtswerte erhalten werden können. Aus den hier dargelegten Gründen scheiden diese Versuche für die exakte Bestimmung von Gleichgewichtsdrucken und Gleichgewichtstemperaturen aus.

G. W. Morey und *E. Ingerson*[2] wiesen auf die Schwierigkeiten hin, die bei Dehydratationsmethoden auftreten, da nur geringe Wasserdampfdrucke Anwendung finden und die Dehydratationsprodukte meist schlecht kristallisiert sind. Es wurde daher der Vorschlag gemacht, hydrothermale Untersuchungsmethoden anzuwenden. Durch den höheren Wasserdampfdruck vergrößert sich die Reaktionsgeschwindigkeit und die erhaltenen Produkte sind meist gut kristallisiert.

A. Laubengayer und *R. Weisz*[3] untersuchten dann das System Aluminiumoxyd-Wasser mit Hilfe hydrothermaler Methoden im Temperaturbereich zwischen 100 und 500° C. Bedingt durch die Konstruktion der verwendeten Druckgefäße konnte nur mit gesättigtem Wasserdampf gearbeitet werden. Die Resultate dieser Arbeit sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1. Stabilitätsbereiche nach *A. Laubengayer* und *R. Weisz*

1. α-Al_2O_3, Korund, ist die stabile Form über 450° C
2. Gamma-Al_2O_3 ist metastabil im ganzen untersuchten Gebiet
3. Diaspor ist beständig zwischen 280 und 450° C
4. Böhmit ist zwischen 155 und 280° C stabil
5. Gibbsit ist instabil über 155° C
6. Bayerit ist instabil über 155° C, aber auch unter dieser Temperatur scheint er weniger stabil zu sein als Gibbsit

Dabei ist bemerkenswert, daß die gefundenen Übergangskurven meist nur von der Tieftemperaturseite her erreicht werden konnten. Nur der Übergang von Diaspor zu Korund konnte reversibel gestaltet werden, wobei aber nur das Wachstum oder Lösen von Impfkristallen als Hinweis für eine Gleichgewichtseinstellung angesehen wurde.

Eine ähnliche Arbeit, die sich ebenfalls mit Stabilitätsbereichen verschiedener Aluminiumoxydformen beschäftigt, hatte schon einige Jahre

[2] *G. W. Morey* und *E. Ingerson*, Amer. Mineralogist **22**, 1121 (1937); Econ. Geol. **32**, 607 (1937).

[3] *A. W. Laubengayer* und *R. S. Weisz*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 247 (1943).

vorher *W. Noll*[4] durchgeführt. Da aber weder Herkunft noch Reinheitsgrad der verwendeten Hydroxydgele angegeben wurden, besitzen diese Daten einen geringeren Wert als die früher erwähnten. Es sei hier auf die Originalliteratur verwiesen.

G. Ervin jr. und *E. F. Osborne*[5] haben das System Al_2O_3/H_2O untersucht und den Versuch unternommen, ein Gleichgewichtsdiagramm aufzustellen. Bei der verwendeten Versuchsanordnung war es möglich, den Druck unabhängig von der Temperatur zu verändern. Es wurden Drucke bis zu 3500 Atm erreicht. Die Reaktionszeiten betrugen zwei und mehr Tage. Als Ausgangsmaterial für die Druckversuche wurden in den meisten Fällen ausgefälltes Aluminiumoxyd-gel und Gamma-Aluminiumoxyde verwendet, die durchweg eine hohe Reinheit aufwiesen. Die Ergebnisse wurden in einem Druck-Temperatur-Diagramm zusammengefaßt, das in Abb. 1 wiedergegeben ist.

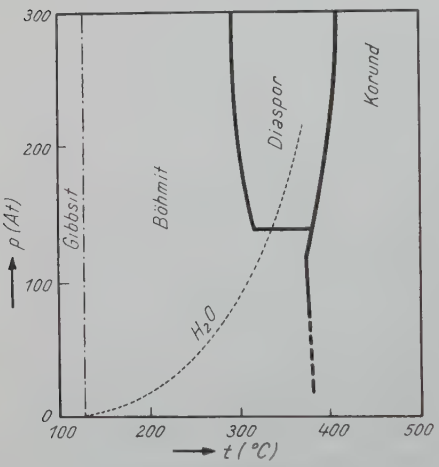


Abb. 1. Gleichgewichtsdiagramm nach *G. Ervin* und *E. Osborne*

Wie man aus diesem Diagramm ersehen kann, wird Gibbsit unterhalb von 130° C bei allen Drucken als die beständige Phase angesehen. Das Böhmitgebiet liegt zwischen 130 und 385° unter 140 Atm, während er sich oberhalb dieses Druckbereiches bis 275 bzw. 300° C erstreckt. Diaspor ist zwischen etwa 275 und 300° bzw. 385—415° oberhalb von 140 Atm, beständig. An das Böhmit- bzw. Diasporgebiet schließt gegen höhere Temperaturen das Korundgebiet an. Allerdings wurden diese Versuche von *Ervin* und *Osborne* nicht bis zu Drucken von einer Atm herunter weitergeführt, so daß zwischen den Versuchen, die bei hohen Drucken ausgeführt wurden, und den Werten, die bei Atmosphärendruck erhalten werden, eine Lücke klafft.

Aber auch in dieser Arbeit konnten vielfach keine echten Gleichgewichte ermittelt werden, da weder Korund noch Diaspor in Tieftemperaturformen übergingen. Es wurde daher in vielen Fällen Gamma-Aluminiumoxyd zusammen mit Aluminiumoxyd-gel als Ausgangsmaterial verwendet. Wurde bei beiden Präparaten an zugesetzten Impfkristallen ein Wachstum oder Lösung festgestellt, so hielt man das Gleich-

[4] *W. Noll*, N. Jb. Min. Geol. Beil. **70**, 65 (1935); Min. petr. Mitt. **48**, 210 (1936).

[5] *G. Ervin* jr. und *E. F. Osborne*, J. Geol. **59**, 381 (1950).

gewicht für erreicht. In manchen Fällen begnügte man sich auch mit der Feststellung der Richtung einer Gleichgewichtseinstellung.

Eine weitere Arbeit, die erst nach Fertigstellung unserer experimentellen Versuche veröffentlicht wurde, stammt von *G. C. Kennedy*[6]. Er untersuchte das System Al_2O_3/H_2O im Temperaturbereich zwischen 100 und 600° bei Drukken von 5000—40000 Atm. Bei diesen Versuchen wurden Gemenge von Bayerit und Gibbsit in *Bridgeman*bomben erhitzt. Die Reaktionszeiten betrugen meist 1 Stunde, da sich nach dieser Versuchsdauer bei den hier verwendeten extrem hohen Drucken keine weiteren Veränderungen feststellen ließen. Allerdings wird auch in dieser Arbeit darauf hingewiesen, daß in vielen Fällen keine echten Gleichgewichte abgewartet wurden. So erhielt man im gesamten Gibbsitgebiet Bayerit, obwohl Bayerit von *Kennedy* nicht als beständige Phase im Diagramm angesehen wird. Bei der Entwässerung von Gibbsit und Bayerit wurde vielfach Böhmit erhalten, obwohl Diaspor als die beständige Phase angegeben wird. Dieses Gebiet wurde daher im Zustandsdiagramm als das Gebiet eines metastabilen Böhmites bezeichnet. Dabei wäre zu bemerken, daß hoher Druck den Übergang von Böhmit zu Diaspor begünstigen, die Umwandlung von Bayerit zu Gibbsit aber behindern sollte. Die Ergebnisse dieser Hochdruckversuche wurden in einem Diagramm zusammengefaßt, das in Abb. 2 wiedergegeben ist.

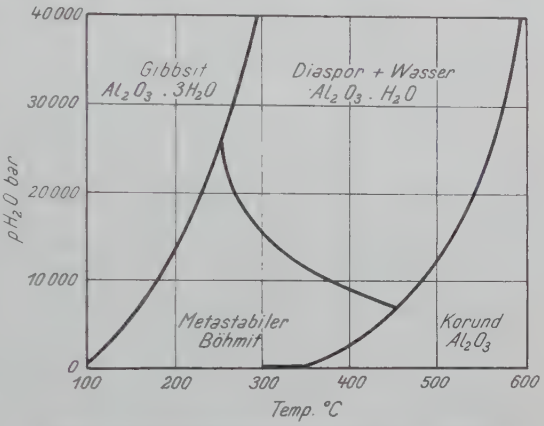


Abb. 2. Hochdruckdiagramm nach *G. C. Kennedy*

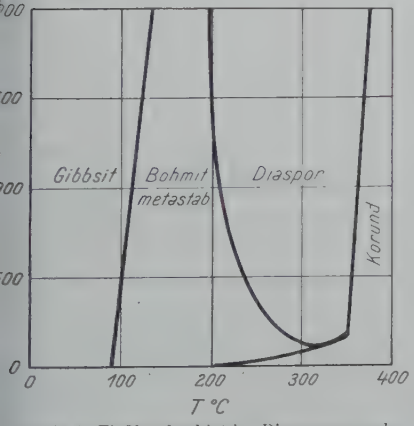


Abb. 3. Tiefdruckgebiet im Diagramm nach *G. C. Kennedy*

Außer diesen Hochdruckversuchen wurden von *Kennedy* noch eine

[6] *G. C. Kennedy*, Amer. J. Sci., **257**, 563 (1959).

Reihe von Reaktionen bei tieferen Drucken durchgeführt, wobei gebräuchliche Autoklaven Verwendung fanden. Als Ausgangsmaterial wurde Aluminiumoxyd-gel mit Impfkristallen verwendet. Die Reaktionszeiten betrugen 1—3 Monate. Diese Ergebnisse wurden in Form eines Diagramms zusammengefaßt, wobei teilweise die Werte von *G. Ervin* und *E. Osborne* Verwendung fanden. Dieses Diagramm ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Die Grenzkurve Gibbsit-Böhmit ist nur nach zwei experimentell bestimmten Punkten gezeichnet worden. Bei Atmosphärendruck geht Gibbsit bei etwa 90° C in Böhmit über, bei 10000 Atm, wurde der Übergang bei 180° C beobachtet. Es handelt sich dabei allerdings nicht um eine Gleichgewichtskurve, da nach *Kennedy* Böhmit keine beständige Phase im Diagramm darstellt. Die Gleichgewichtskurve Gibbsit-Diaspor müßte etwa parallel zu der gezeichneten Kurve verlaufen, aber einige Grade gegen tiefere Temperaturen verschoben.

Die Grenzkurve Diaspor-Korund verläuft bei höheren Drucken ziemlich steil, macht aber bei 350° C und 150 Atm, wo sie die Wasserdampfkurve schneidet, einen Knick und verläuft dann entlang der Wasserdampfkurve oder etwas darunter gegen tiefere Temperaturen.

G. C. Kennedy berechnet nach thermochemischen Daten, die von *K. Kelley* und *King* bestimmt wurden, die Steigung der Umwandlungskurve Böhmit-Diaspor mit einem Wert von 88 Atm/Grad. Aus einer weiteren Rechnung, bei der ΔS und ΔV druck- und temperaturunabhängig angenommen wurden, wird gefolgert, daß es kein Existenzgebiet für Böhmit im Zustandsdiagramm geben könne.

K. Torkar und *H. Worel*[7] haben schon einige Jahre vorher den Versuch unternommen, das Zustandsdiagramm Aluminiumoxyd-Wasser auf Grund thermochemischer Daten zu berechnen. Bei diesem Diagramm, das nur im Bereiche niederer Drucke und Temperaturen gilt, wurde die Umwandlungskurve der Aluminiumtrihydroxyde zu Böhmit bei tieferen Temperaturen gefunden, als aus den Entwässerungsreaktionen zu erwarten war. Eine gute Übereinstimmung zeigte sich aber mit den Werten, die bei der elektrolytischen Herstellung von Aluminiumhydroxyden erhalten wurden. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß Entwässerungsreaktionen in den wenigsten Fällen zur Bestimmung von Gleichgewichten herangezogen werden können. Die experimentell ermittelten Zersetzungstemperaturen sind vielfach kinetisch bedingt und die entstehenden Stoffe weisen meist einen Mehrgehalt an freier Energie auf, wodurch die Umwandlungskurven stark verschoben werden können. Günstiger wäre es, wie schon *K. Torkar* und *H. Worel* ausführten, Bildungsreaktionen zur Feststellung von Gleichgewichtszuständen heran-

[7] *K. Torkar* und *H. Worel*, Mh. Chem. **88**, 739 (1957).

zuziehen. Darunter werden hier Reaktionen verstanden, die zur Bildung von Aluminiumhydroxyden und -oxyden von metallischem Al ausgehen. Nur bei diesen Reaktionen kann man damit rechnen, daß das jeweils thermodynamisch stabilste Hydroxyd oder Oxyd entsteht. Wenn auch die *Ostwald*sche Stufenregel die Verhältnisse etwas verschleiern kann, hat man doch den Vorteil, daß die Aktivierungsenergien bei Bildungsreaktionen keine Rolle spielen, während sie beim thermischen Abbau die Reaktionen stark beeinflussen.

Als Bildungsreaktionen kann man sich bei tiefen Temperaturen der Elektrolyse an Aluminiumelektroden bedienen, worüber in Mitt. 1 ausführlicher berichtet wurde. Auch die direkte Zersetzung von metallischem Al mit Wasserdampf kann für solche Bestimmungen verwendet werden. Bei tiefen Temperaturen muß das metallische Al mit Hg oder J_2 aktiviert werden, bei Temperaturen über 100° C zersetzt Wasserdampf Al ohne vorherige Aktivierung.

Diese direkte Zersetzung von metallischen Al mit Wasserdampf unter Druck, die in Mitt. 3—5 näher besprochen wurde, schien uns zur Feststellung von Gleichgewichtszuständen am geeignetsten zu sein. Diese Reaktion ermöglicht es, reinste, vor allem alkalifreie Aluminiumoxyde herzustellen. Das ist von großer Wichtigkeit, da gewisse Aluminiumoxydformen oft schon durch kleinste Mengen Alkali stabilisiert werden, wie man aus verschiedenen Arbeiten ersehen kann (vgl. Zusammenfassung bei *A. Russel*[8] sowie *L. Bertsch*[9]). Ein weiterer Vorteil der direkten Umsetzung metallischen Aluminiums mit Wasserdampf ist die Möglichkeit, hohe Drucke anwenden zu können, wodurch eine Gleichgewichtseinstellung stark beschleunigt wird.

Unsere Versuche zum Zustandsdiagramm wurden in einem 1 l-Autoklaven durchgeführt. Die Beheizung erfolgte elektrisch, die Aufheizgeschwindigkeit betrug 30—50 Min. Als Ausgangsmaterial für die Zersetzungsversuche wurden Aluminiumspäne oder Aluminiumwürfel (0.5 cm Kantenlänge) mit 99,996% Al verwendet. Das Ausgangsmaterial befand sich in Platintiegeln, die mit einem Deckel lose bedeckt waren. Die Reaktionszeiten schwankten zwischen 9 Stunden und einigen Wochen.

Das untersuchte Gebiet erstreckt sich von 100—500° C bei Drucken von 15—300 Atm. Links von der im Diagramm strichliert eingezeichneten Wasserdampfdruckkurve konnten aus apparativen Gründen keine Experimente vorgenommen werden. Es wurden einige hundert Versuche durchgeführt, nach denen ein Zustandsschaubild gezeichnet wurde. Diesem in Abb. 4 wiedergegebenen Schaubild ist eine Reaktionszeit von 10 bis 20 Stunden zugrunde gelegt, wenn man Aluminiumspäne als Ausgangs-

[8] *A. S. Russel*, Technic. Paper No. 10, Alumina Properties, Aluminium Comp. America, **1953**.

[9] *L. Bertsch*, Dissert., Univ. Graz 1959.

material verwendet. Dabei muß darauf hingewiesen werden, daß nur die Kurve, die das Böhmit- bzw. Diasporgebiet gegen höhere Temperaturen begrenzt, als Gleichgewichtskurve angesehen werden kann. Die anderen, im Diagramm eingezeichneten Linien sind kinetisch bedingt und verschieben sich bei längerer Versuchsdauer.

Wie schon in früheren Mitteilungen ausgeführt wurde, entstehen bei der Umsetzung von metallischen Al mit Wasserdampf unter Druck folgende Aluminiumoxyd-formen:

Tabelle 2. Experimentell erhaltene Aluminiumoxydformen

Bayerit, $Al(OH)_3$
Böhmit, $AlO(OH)$
Diaspor, $AlO(OH)$
Al_2O_3-Form K I
Autoklaven-Gamma
Korund, α-Al_2O_3

Die Gebiete, in denen nach 10—20stdg. Versuchszeit eine dieser Komponenten als Hauptbestandteil entsteht, sind aus dem Diagramm zu ersehen, das in Abb. 4 wiedergegeben ist.

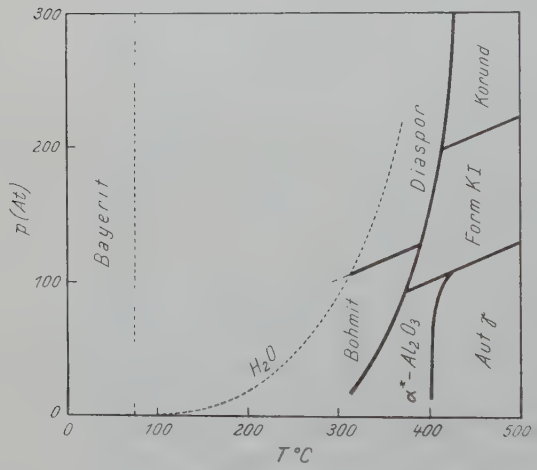


Abb. 4. Zustandsdiagramm nach *K. Torkar* und *H. Krischner*

Im Existenzgebiet der Aluminiumtrihydroxyde wurde bei unseren Versuchen ausschließlich Bayerit erhalten. Das ist bemerkenswert, da bis her von den meisten Autoren die Auffassung vertreten wurde, daß Gibbsit das stabile Aluminiumtrihydroxyd darstellt und Bayerit zu Gibbsit altern müsse. *G. C. Kennedy* erhielt zwar bei seinen Versuchen ebenfalls ausschließlich Bayerit, betrachtet diesen aber als metastabil gegenüber Gibbsit.

Um eine eventuelle Alterung von Bayerit zu Gibbsit feststellen zu können, unterzogen wir verschieden hergestellte Bayeritpräparate einer Alterung unter Wasser. Nach monatelanger Lagerung unter Wasser zeigten Bayeritpräparate, die durch Elektrolyse unter Verwendung von Aluminiumelektroden hergestellt worden waren, keine Änderung im Röntgendiagramm. Ein Bayerit, der durch Hydrolyse von Aluminiumäthylat in Reinstwasser erhalten wurde, zeigte nach zweijähriger Alterung bei 73° C in einem Silbergefäß unter Wasser nur die Röntgeninterfe-

renzen des Bayerits. Es gelang uns in keinem Falle bei Ausschluß von Alkali Bayerit zu Gibbsit zu altern.

Waren aber geringe Mengen Alkali vorhanden, so konnte Gibbsit auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Beim Umsatz von Aluminiumspänen mit alkalihältigem Wasser unter Druck bildete sich nach einigen Stunden Gibbsit. Auch bei der Alterung beliebig hergestellter Bayerite fand bei Anwesenheit von Alkali eine Umsetzung zu Gibbsit statt.

L. Bertsch[9] hat diese Verhältnisse näher untersucht, worüber in einer späteren Mitteilung ausführlicher gesprochen werden soll.

Auf Grund dieser hier angeführten Versuche vertreten wir die Meinung, daß Bayerit das beständige Aluminiumtrihydroxyd darstellt. Dabei ist darauf hinzuweisen, daß nach unserer Meinung zwar Reinstbayerit stabiler ist als alkalifreier Gibbsit (dessen Herstellung bisher noch nirgends gelang), Na-haltiger Gibbsit aber beständiger ist als Na-haltiger Bayerit. Gibbsit muß also als eine durch geringe Alkalimengen stabilisierte Form des $Al(OH)_3$ angesehen werden. Man kann das als Parallelerscheinung zum Auftreten der Beta- und Zeta-Aluminiumoxydformen auffassen, die nach *A. G. Rankin* und *H. E. Mervin*[10] sowie *H. Barlett*[11] und *E. Kordes*[12] als durch geringe Alkalimengen stabilisierte Formen angesehen werden müssen.

Zu Abb. 4 soll im Detail ausgeführt werden: Die Abgrenzung des Bayeritgebietes konnte bei uns nur bei Drucken bis zu 1 Atm vorgenommen werden. Bei Normaldruck entstand sowohl bei der Elektrolyse als auch bei der Hydrolyse bis zu 75° C Bayerit, darüber Böhmit.

Das Böhmit- bzw. Diasporgebiet wird gegen höhere Temperaturen durch eine Kurve begrenzt, die auch nach längeren Versuchszeiten unverändert erhalten bleibt. Diese Kurve, die als Gleichgewichtskurve angesehen werden kann, ergibt bei einer Auftragung von $\ln p$ gegen $1/T$ eine Gerade. Allerdings ist diese nicht identisch mit der aus den Daten bei *K. Kelley*[13] berechneten Übergangskurve von stabilem Böhmit zu stabilem Alpha-Aluminiumoxyd. Wir nehmen daher an, daß die experimentell beobachtete Grenzkurve nicht zwischen stabilen Phasen verläuft, sondern daß eine oder beide Reaktionskomponenten einen Mehrgehalt an freier Energie aufweisen, wodurch das für stabile Phasen berechnete Gleichgewicht verschoben wird.

Auch ist es in unserer Arbeit gelungen, Proben von α^*-Al_2O_3 quantitativ zu Böhmit oder Diaspor zu bewässern, worüber in Mitt. 5 berichtet wurde; damit war es aber erstmalig möglich, von der Hochtemperaturseite an

---

[10] *A. G. Rankin* und *H. E. Mervin*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 568 (1916).
[11] *H. Barlett*, J. Amer. Ceram. Soc. **15**, 361 (1932).
[12] *E. Kordes*, Z. Kristallogr. (A) **91**, 592 (1935).
[13] *K. K. Kelley*, Contrib. Data theoret. Metallurgy, U.S. Dept. Interior, Bureau Mines, Bull. **476** (1949), Bull. **477** (1950).

die Übergangskurve α-Al_2O_3-Diaspor heranzukommen. Allerdings war diese so erhaltene Kurve nicht identisch mit der aus den Bildungsreaktionen bestimmten, sondern verlief bei tieferen Temperaturen. Das war aber zu erwarten, da bei dieser Reaktion mit anderen Energieinhalten der Reaktionskomponenten gerechnet werden muß als bei Bildungsreaktionen. In Übereinstimmung damit gelang diese Bewässerung nur mit α*-Aluminiumoxydpräparaten, die einen Mehrgehalt an Energie aufwiesen.

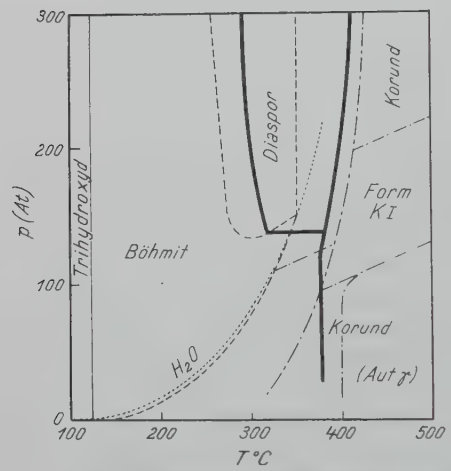


Abb. 5. Zusammenstellung der besprochenen Zustandsdiagramme

——— Diagramm nach *Ervin* und *Osborne*
– – — – – Diagramm nach *Kennedy* (Tiefdruck)
— · — · — · — Diagramm nach *Torkar* und *Krischner*

Die Linie, die das Böhmitgebiet vom Diasporgebiet trennt, gibt uns einen Hinweis, ab welchen Druck- und Temperaturverhältnissen bei den eingangs erwähnten Reaktionsbedingungen mit dem Auftreten merklicher Mengen Diaspor neben Böhmit zu rechnen ist. Etwas unterhalb dieser Linie konnte Diaspor vielfach noch elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden, obwohl röntgenographisch noch kein Diaspor festgestellt werden konnte. Auch ist bemerkenswert, daß bei Bewässerungsversuchen an aktiven α*-Aluminiumoxyden oberhalb dieser Grenzkurve vielfach Diaspor erhalten wurde, während bei tieferen Drucken bzw. Temperaturen in allen Fällen nur Böhmit entstand.

Ein Übergang von Diaspor zu Böhmit konnte aber nie festgestellt werden. Aus unseren Versuchen kann daher nichts darüber gesagt werden, ob es einen Stabilitätsbereich für Böhmit im Zustandsdiagramm gibt.

Das Entstehungsgebiet des Autoklaven-Gamma, das bei Temperaturen über 400° C und Drucken unter etwa 100 Atm gezeichnet wurde, verschiebt sich bei langen Reaktionszeiten gegen höhere Temperaturen und niedrigere Drucke, wird also kleiner. Bei extrem langen Reaktionszeiten könnte man also mit dem Verschwinden dieser als metastabil anzusehenden Aluminiumoxydform rechnen. Das Entstehungsgebiet der Al_2O_3-Form K I verschiebt sich ebenfalls bei langen Reaktionszeiten etwas gegen tiefere Drucke, doch kann über einen Stabilitätsbereich dieser Form noch nichts endgültiges ausgesagt werden.

Um nun die am Anfang dieser Mitteilung angeführten Arbeiten anderer Autoren mit unseren Ergebnissen vergleichen zu können, haben wir das Zustandsdiagramm nach *Ervin* und *Osborne*, das Tieftemperatur-diagramm

von *G. C. Kennedy* und die Kurven aus unserer Arbeit in ein Diagramm gezeichnet, das in Abb. 5 wiedergegeben ist. Auffallend ist, daß in allen drei hier besprochenen Arbeiten unterschiedliche „Gleichgewichtskurven" erhalten wurden. Dafür können, wie eingangs kurz erwähnt, verschiedene Gründe in Betracht gezogen werden.

Bei den meisten bisher durchgeführten Versuchen wurden Entwässerungsreaktionen zur Feststellung von Gleichgewichtsbedingungen herangezogen. Da aber der Übergang eines festen Stoffes in einen anderen meist mit einer beträchtlichen Aktivierungsenergie verbunden ist, wird auch bei extrem langen Reaktionszeiten eine scheinbare Gleichgewichtstemperatur ermittelt, die nicht dem wahren thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Außerdem sind bei Festkörperreaktionen, vor allem aber bei einer Reaktion vom Typus: $AB_{fest} \rightarrow A_{fest} + B_{gasf.}$, wie *G. F. Hüttig*[14] ausführte, die entstehenden festen Stoffe oft stark mit Gitterbaufehlern behaftet und weisen einen erhöhten Gehalt an freier Energie auf. Dieser Mehrgehalt an Energie beeinflußt aber die Lage des Gleichgewichtes, wie von *G. F. Hüttig* an zahlreichen Beispielen gezeigt wurde.

Nach Vergleich dieser hier angeführten Arbeiten vertreten wir die Meinung, daß es bisher in keinem Falle gelungen ist, experimentell ein echtes Gleichgewicht im Sinne der klassischen Thermodynamik zu erfassen. Je nach verwendetem Ausgangsmaterial wurden verschieden aktive Reaktionskomponenten erhalten, was sich auf die Lage des Gleichgewichtes auswirkt. Nur wenn dieser Mehrgehalt an Energie der an einer Reaktion beteiligten Stoffe berücksichtigt wird, können die experimentell ermittelten Kurven richtig gedeutet werden.

[14] *G. F. Hüttig*, Hdb. Katal. VI. Verl. Springer (1943).

Zur Kenntnis der Thiolactone

Von

V. Prey, B. Kerres und **H. Berbalk**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juni 1960)

Es wurde versucht, die Umlagerung von 1-Thiophthalid und 2-Thiophthalid in Gegenwart von Basen auf andere Thionlactone auszudehnen. Die Reaktionen mehrerer γ- und δ-Lactone mit P_2S_5 und Ammonsulfid wurden untersucht, wobei eine Reihe bisher unbekannter Thion- und Thiol-lactone erhalten werden konnten.

Die Infrarotspektren der untersuchten Verbindungen werden mitgeteilt und mit ihrer Hilfe eine Deutung des besonderen Verhaltens von Thiophthalid vorgeschlagen.

Wir haben in einer früheren Mitteilung[1] berichtet, daß 1-Thiophthalid durch Basen, insbesondere durch Pyridin in 2-Thiophthalid umgelagert wird.

Für diese Umlagerung haben wir ein Reaktionsschema zur Diskussion gestellt, das wir im Falle der Umlagerung mit Pyridin durch Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmung der Verbrennungswärmen (Energieinhalte) der Umlagerungsprodukte beweisen konnten.

Schon damals haben wir kurz berichtet, daß es uns nicht gelungen war, eine zweite Verbindung zu finden, die unter ähnlichen Bedingungen eine wie oben beschriebene Umlagerung zeigt.

Wir möchten über diese Untersuchungen heute mehr berichten. Zunächst versuchten wir analog gebaute Verbindungen, wie substituierte Phthalide, Naphthalide, Cumarin, Isocumarine und Pyronderivate mit P_2S_5 in derselben Weise umzusetzen wie Phthalid. Diese Versuche führten nur teilweise zu geschwefelten Produkten mit einer Thiocarbonylgruppierung (siehe Übersichtstabelle). Die so geschwefelten Produkte

[1] *V. Prey, B. Kerres* und *H. Berbalk*, Mh. Chem. **91**, 319 (1960).

ergaben in keinem einzigen Fall eine Umlagerung unter Wanderung des Schwefels in den Ring.

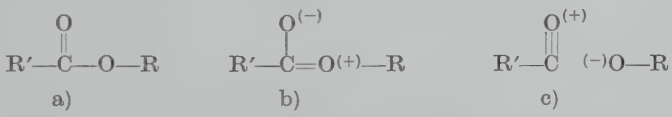
Da die Vermutung nahe liegt, daß solche Umlagerungen, abgesehen von strukturellen Voraussetzungen auch von den Energieinhalten der bei der Umlagerung reagierenden Stoffe abhängen, versuchten wir, die den Thiocarbonyl-gruppierungen entsprechenden Verbindungen mit Ring-Schwefel herzustellen.

Die Einführung des Schwefels mit Hilfe von Ammonsulfid, mit und ohne Druck, führte aber nur im Phthalid selbst, entsprechend substituierten Phthaliden und Naphthalid zu einem Erfolg.

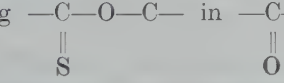
Nachdem alle Versuche, auf präparativem Wege eine Klärung herbeizuführen, fehl schlugen, versuchten wir, aus den Infrarotspektren Einblick in die Feinstruktur dieser Stoffe zu bekommen, um eventuell so Aussagen über das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber P_2S_5 und Ammonsulfid im Gegensatz zu Phthalid machen zu können.

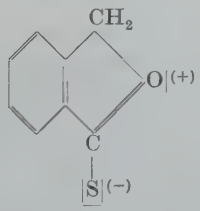
Wir hofften, dadurch auch über die Umlagerung von Thiocarbonyl-Verbindungen in solche mit Ringschwefel Aufschluß zu bekommen.

Wenn man von den in der Literatur diskutierten Grenzformulierungen der Estergruppierung[2] ausgeht:



a) b) c)

wird man annehmen dürfen, daß ein Überwiegen der Form (b) die Umlagerung  gemäß dem von uns früher[1] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus begünstigen müßte.



Das Vorliegen der Grenzform (c) wird dagegen eine Umlagerung verhindern, weil der Bruch der Esterbindung zwischen Carboxyl-Kohlenstoff und Ester-Sauerstoff erfolgen müßte, an einer Stelle also, die auf der Alkoholseite des Esters zu einem Alkoxy-ion und nicht zu einem Alkyl-ion führt, wie dies für die Umlagerung notwendig erscheint.

[2] *W. Brügel*, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 2. Auflage (**1957**), S. 327ff.; dort auch weitere Literatur.

Diese Überlegungen würden, auf das spektrale Verhalten der untersuchten Lactone übertragen, folgendes bedeuten:

Die Carbonylgruppe der Form (b) geht von der C=O- in die C—O-Anordnung über, mit anderen Worten, die Bindung erscheint gelockert, ihre Absorptionsfrequenz somit nach niederen Frequenzen verschoben, während sie bei (c) sich mehr der C=O-Anordnung nähert und daher verfestigt und nach höheren Frequenzen hin verschoben wird. Es ist jedoch anzunehmen, daß diese Verschiebung nicht besonders groß ist und vor allem auch durch andere Einflüsse hervorgerufen sein könnte. Es könnte auch sein, daß eine gewisse Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe einerseits und dem Rest R′ andrerseits eintritt, wie dies ebenfalls in der Literatur[2] bekannt ist. Dies kann dann bedeuten, daß sich wohl die Bindungsfestigkeit der C=O-Gruppe ändert, ohne daß jedoch dabei die C—O—C-Bindung merklich davon betroffen wird.

Weiters hätte man erwarten können, daß die Lage der C=O-Frequenz und ihre Verschiebung bei geänderter Substitution irgendwelche Parallelen zur Ersetzbarkeit des Carbonylsauerstoffs durch Schwefel mittels P_2S_5 aufweist. Es darf vorweggenommen werden, daß die Auswertung der Spektren bisher keinerlei Rückschlüsse dieser Art zuläßt und die Frage, warum der Sauerstoff der Carbonylgruppe in manchen Lactonen austauschbar ist, in anderen jedoch nicht, weiterhin ungeklärt bleibt.

Wie oben dargelegt, war aus der Lage der Carbonylbande kein eindeutiger Rückschluß auf die Neigung zur Umlagerung der geschwefelten Verbindungen zu erwarten und es erschien uns daher aussichtsreicher, die entsprechenden C—O—C-Schwingungen zu untersuchen.

Die bisher vorliegenden Literaturangaben[2, 3] sprechen dafür, daß vor allem in ungesättigten Estern dieser Bindung zwei Banden im Bereich 1205—1250 K und 1053—1111 K zugeordnet werden können, während für gesättigte Verbindungen meist nur eine Bande zwischen 1180—1200 K angeführt wird. Da jedoch die C—O-Bindung sich in ihrer Festigkeit unterscheiden wird, je nachdem, ob man die vom Sauerstoff zur Carbonylgruppe oder vom Sauerstoff zum Alkoholrest betrachtet, wird man auch für gesättigte Ester zwei verschiedene Banden erwarten dürfen. Man hat nun[4] versucht, die höherfrequente Bande (1050—1250 K) der zur Carbonylgruppe führenden C—O-Bindung zuzuordnen, während die niederfrequente (1000—1200 K) der C—O-Bindung des Alkoholrestes zugeschrieben wurde. Ferner wurde vermutet, daß die Carbonylgruppe einen gewissen stabilisierenden Einfluß auf die Lage der höherfrequenten Bande hat. Dennoch ist die Lage beider Banden sehr stark

[3] *L. J. Bellamy*, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution S. 142ff. (**1955**).

[4] *H. W. Thompson* und *P. Torkington*, J. Chem. Soc. [London] **1945**, 640.

strukturabhängig, wie schon der breite angegebene Frequenzbereich erkennen läßt. Dazu kommt, daß im gleichen Frequenzbereich verschiedene andere Gerüst- und C—H-Schwingungen liegen, die eine sichere Auswertung und Zuordnung ganz erheblich erschweren. Der in der Literatur häufig zu findende Hinweis, daß die C—O-Banden die stärksten oder zumindest starke Banden sind, muß nicht immer zutreffen, da die Größe der Absorption von verschiedenen Faktoren abhängt.

Eine Überlegung anderer Art wird man jedoch mit einem gewissen Grad an Wahrscheinlichkeit zur Auffindung der beiden C—O-Banden heranziehen können. Man kann auf Grund der Grenzformeln für Ester annehmen, daß einer Lockerung der C—O-Bindung eine Verfestigung der C—O-Bindung des Acylrestes einerseits und damit einer Lockerung der C—O-Bindung zum Alkoholrest andrerseits, entspricht, mit anderen Worten, daß die Verschiebung der Carbonylbande und der Acyl-C—O-Bande gegensinnig, die der alkoholischen C—O-Bande gleichsinnig erfolgen wird.

Zum anderen wird eine Substitution auf Seite des Säurerestes die Acyl-C—O-Bande stärker beeinflussen, während Veränderungen am alkoholischen Teil des Esters die entsprechende C—O-Bindung, also die niederfrequente Bande, stärker verschieben wird.

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir nun versucht, die vorliegenden Spektren* miteinander zu vergleichen und schlagen die in Tab. 1, 2 und 3 getroffene Zuordnung für die beiden C—O—C-Schwingungen vor.

Die C=O-Bindung

Aus Tab. 1 ist zunächst zu ersehen, daß die Carbonylfrequenz ziemlich lagekonstant ist, mit Ausnahme der Fälle, wo eine C—S-Bindung unmittelbar benachbart steht (2-Thiophthalid, 1-Thiocumarin). Hier tritt eine erhebliche Frequenzerniedrigung (um etwa 75 bzw. 95 K) ein, wie dies für Thiolsäureester aus der Literatur[2, 3] bereits bekannt ist.

Beim Übergang vom Phthalid zum Isocumarin tritt ebenfalls eine, wenn auch wesentlich geringere, Frequenzerniedrigung um ca. 25 K ein. In beiden Fällen liegt für den Acylrest Benzoesäure-anordnung, also Konjugation von C=O mit einem aromatischen System vor, die ganz allgemein zur Frequenzabnahme gegenüber nichtkonjugierter Carboxylgruppe führt.

Der Übergang vom γ-Lakton des Phthalids zum δ-Lakton des Isocumarins führt erwartungsgemäß zu einer Frequenzerniedrigung, die auch

---

* Die Spektren wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer IR 5 als Lösungen in CCl_4 aufgenommen. Wir danken der Zolltechnischen Untersuchungsanstalt, Leiter Hofrat Dipl. Ing. *F. Sachs* für die freundliche Erlaubnis zur Benützung des Gerätes.

Tabelle 1. Zuordnung der C=O-, C=S-, C—O- und C—S-Banden in Phthaliden, Cumarinen, Isocumarinen und ihren geschwefelten Derivaten. Die mit einem Ringlein gekennzeichneten Striche sind CS-Frequencen

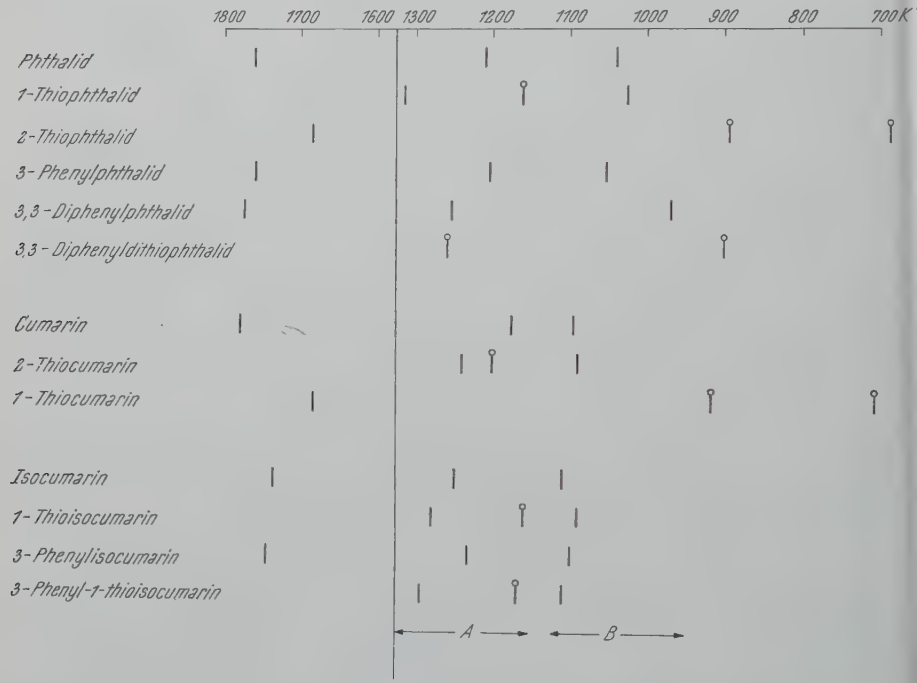


Tabelle 2. Zuordnung der C=O- und der beiden C—O-Banden in verschieden substituierten Phthaliden

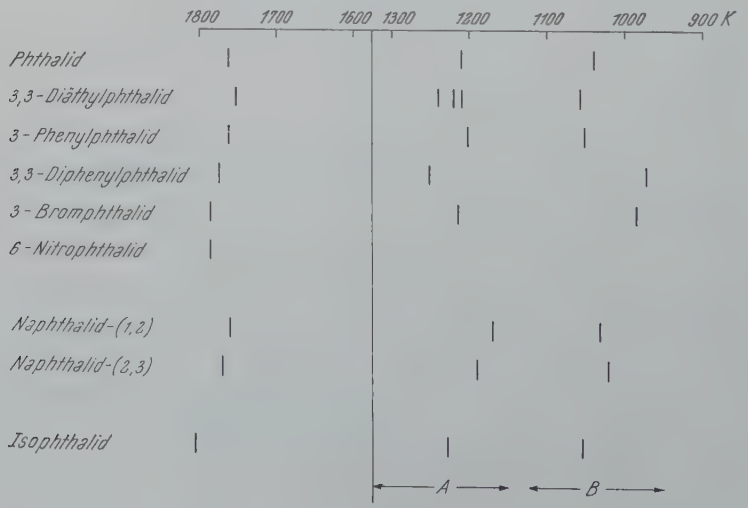


Tabelle 3. Zuordnung für die C=O-, C—O—C-, C=S- und C—S—C Frequenzen (in K) für die untersuchten Verbindungen

Substanz	C=O	C—O—C		C=S	C—S—C	
		Bande A	Bande B		Bande A	Bande B
Phthalid	1761	1209	1039	—	—	—
1-Thiophthalid	—	1316	1025	1160	—	—
2-Thiophthalid	1686	—	—	—	894	690
3-Phenylphthalid	1761	1203	1052	—	—	—
3-Bromphthalid	1786	1215	984	—	—	—
3,3-Diäthylphthalid	1751	1212(?)	1057	—	—	—
3,3-Diphenylphthalid	1773	1252	974	—	—	—
3,3-Diphenyldithiophthalid	—	—	—	1258	900	unter 630
Isophthalid	1802	1227	1053	—	—	—
1,2-Naphthalid	1761	(?)	(?)	—	—	—
2,3-Naphthalid	1770	(?)	(?)	—	—	—
Cumarin	1730	1175	1096	—	—	—
2-Thiocumarin	—	1238	1087	1200	—	—
1-Thiocumarin	1683	—	—	—	867	707
Isocumarin	1736	1248	1112	—	—	—
1-Thioisocumarin	—	1280	1090	1160	—	—
3-Phenylisocumarin	1745	1233	1100(?)	—	—	—
3-Phenyl-1-thioisocumarin	—	1292	1111	1168	—	—

durch die gegenteilige Wirkung der im Isocumarin vorliegenden Vinylesterstruktur nicht völlig kompensiert wird.

Im Cumarin hingegen, in dem die Carboxylgruppe nur einer C=C-Doppelbindung benachbart steht, ist der Konjugationseffekt geringer, es überwiegt der frequenzerhöhende Einfluß der Vinylesterstruktur (hier Phenyl-), so daß die C=O-Frequenz um etwa 15 K nach höheren Frequenzen verschoben erscheint.

Die Einführung eines Phenylrestes in 3-Stellung übt keinen nennenswerten Einfluß auf die Lage der C=O-Bande aus.

Der Tab. 2 ist zu entnehmen, daß Substitution an Phthalid ebenfalls keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage der Carbonylbande hat. Im Phthalid[5], 3-Phenylphthalid und 1,2-Naphthalid tritt überhaupt keine Verschiebung ein, 3,3-Diäthylphthalid zeigt eine um rund 10 K niedriger liegende C=O-Bande, im 3,3-Diphenylphthalid findet sie sich dagegen um ca. 10 K höher als im Phthalid, während Bromsubstitution in 3-Stellung oder Einführung einer Nitrogruppe in 6-Stellung eine weitere Erhöhung um 10 K bewirkt.

Der frequenzerhöhende Einfluß elektronegativer Gruppen, wie Carboxyl und Methoxyl in 3-Stellung, bei Phthaliden wurde schon von

[5] *J. F. Grove*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 3345.

Grove und *Willis*[6] gefunden, ebenso die ähnliche Wirkung von Nitrogruppen im Phenylring der Benzoate[7].

Der erstgenannte Effekt dürfte unseres Erachtens ein indirekter Einfluß des Substituenten über die C—O—C-Bindung hinweg auf die Carbonylgruppe sein, während die Nitrogruppe des zweiten Falles durch Beeinflussung der Mesomerie des Benzolkernes direkt auf die C=O-Bindung einwirkt.

Die geringfügige Frequenzerhöhung beim Übergang vom Phthalid zum 2,3-Naphthalid dürfte durch Überlagerung verschiedener Einflüsse zustande kommen, eine eindeutige Erklärung kann hier nicht gegeben werden.

Für den Übergang Phthalid—Isophthalid gelten hingegen die gleichen Überlegungen wie für das Paar Isocumarin—Cumarin, mit dem einen Unterschied, daß im Isophthalid die frequenzerniedrigende Wirkung der C=C—C=O-Konjugation wegfällt, so daß hier die Carbonylfrequenz auf knapp über 1800 K ansteigt.

Die C—O—C-Banden

Wie zu erwarten war, sind Substitutionseinflüsse auf die beiden C—O-Banden weit wirksamer und führen zu wesentlich stärkeren Verschiebungen als bei der C=O-Gruppe. Bei der folgenden Besprechung seien der Kürze wegen die höherfrequenten Banden (also C—O- der Carboxylgruppe) mit A, die niederfrequenten (C—O- des Alkoholrestes) mit B bezeichnet. A liegt bei den von uns untersuchten Verbindungen zwischen 1150 K und 1325 K, während B im Bereich von 950—1125 K gefunden wurde.

1. Der Einfluß der Schwefelung in der Carbonylgruppe

Der Austausch von O gegen S in der Carbonylgruppe stellt einen Eingriff in den Säurerest dar und sollte sich daher nach den früher angestellten Überlegungen hauptsächlich im Bereich A auswirken. Wie die Tab. 1 zeigt, tritt hier tatsächlich eine ganz erhebliche Frequenzerhöhung (von 1210 K im Phthalid zu 1315 K im 1-Thiophthalid) in der Größenordnung von etwa 100 K ein. Während also, wie für die Carbonylgruppe (siehe Abschnitt C=O-Bindung) schon dargelegt wurde, die Einführung von S an Stelle von O unmittelbar an dieser Gruppe, also der Übergang Carbonsäureester zum Thiolester, die C=O-Bindung stark lockert, wirkt der S in Nachbarschaft zur C—O-Bindung (Übergang von Carbonsäureestern in Thionsäureester) auf diese erheblich festigend.

---

[6] *J. F. Grove* und *H. A. Willis*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 877.

[7] *R. S. Rasmussen* und *R. R. Brattain*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1073 (1949).

Dieses gegensinnige Verhalten steht in guter Übereinstimmung mit unseren Überlegungen.

Eine weitere Bestätigung darf man darin sehen, daß die gleiche Veränderung des Moleküls auf die B-Bande nur einen geringen und gegenläufigen Einfluß hat: diese wird um 15 K erniedrigt, wobei gleichzeitig ihre Intensität stark abnimmt. Dieser Intensitätsverlust findet sich jedoch nicht beim Übergang vom Cumarin zum 2-Thiocumarin, vom Isocumarin zum 1-Thioisocumarin und vom 3-Phenyl-isocumarin zum 3-Phenyl-thioisocumarin. Die Frequenzverschiebungen sowohl der A- als auch der B-Bande liegen jedoch in der gleichen Richtung wie beim Übergang vom Phthalid zum 1-Thiophthalid, wenngleich ihre Größen nicht das gleiche Ausmaß erreichen (A-Bande: + 65 K, bzw. + 30 K, bzw. + 60 K; B-Bande: — 15 K, bzw. — 5 K, bzw. nicht bestimmbar).

2. Einfluß anderer Substitution

Die weiteren Einflüsse sowohl verschiedener Substitution als verschiedener Lage der C—O—C-Anordnung innerhalb des Moleküls entsprechen durchaus den anfangs ausgesprochenen Erwartungen, sowohl was die Gegensinnigkeit der Verschiebung als auch den Einfluß von Substitution auf jeweils die A- oder B-Bande betrifft.

Wesentlich interessanter ist die Lage der B-Bande bei Verbindungen, die in der Carbonylgruppe geschwefelt sind. Wie oben bereits erwähnt, ist die Frequenzerniedrigung beim Übergang von der C=O- in die C=S-Form nur gering, so daß man auch für die Fälle, wo die Thiocarbonylform nicht erhalten werden konnte, gewisse Rückschlüsse ziehen kann.

Von den Thionverbindungen zeigt nur das 1-Thiophthalid eine B-Bande unterhalb etwa 1050 K, während die entsprechenden Cumarin- bzw. Isocumarinderivate erst gegen 1100 K absorbieren. Dies bedeutet jedoch, daß die alkoholische C—O-Bindung nur im 1-Thiophthalid besonders stark geschwächt ist und deshalb auch nur diese Verbindung zu einer Umlagerung nach dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus befähigt ist. Zieht man mit der früher gemachten Einschränkung auch die nicht geschwefelten Verbindungen in Betracht, deren B-Bande unterhalb etwa 1050 K liegt, so kommen folgende hinzu:

3,3-Diphenylphthalid	(970 K)
3-Bromphthalid	(985 K)
1,2-Naphthalid	(etwa 1030 K)
2,3-Naphthalid	(etwa 1025 K)

(Die Zuordnung der B-Bande für die beiden zuletzt genannten Substanzen ist jedoch ziemlich unsicher, da ihre Löslichkeit sowohl in CCl_4 als auch in anderen zur Spektroskopie geeigneten Lösungsmitteln sehr

gering ist und der verfügbare Infrarotspektrograph weder die Verwendung größerer Schichtdicken zuließ, noch die KBr-Preßlingtechnik erlaubte. Es erscheint daher zweckmäßig, diese beiden Verbindungen außer Betracht zu lassen.)

Beim 3,3-Diphenylphthalid führt die Schwefelung mit P_2S_5 bereits zum Ersatz beider Sauerstoffatome, eine Tatsache, die möglicherweise der extrem starken Lockerung der alkoholischen C—O-Bindung im Ausgangsprodukt zugeschrieben werden kann. Es wäre gerade in diesem Falle das Verhalten der einfach geschwefelten Thionverbindung von größtem Interesse gewesen, doch konnte sie bisher nicht erhalten werden.

Im Falle des 3-Bromphthalids tritt bei der Umsetzung mit P_2S_5 in Xylol Enthalogenierung ein, so daß es auch hier nicht möglich war, das entsprechende geschwefelte Produkt zu erhalten.

Die bisher vorliegenden Tatsachen scheinen dafür zu sprechen, daß eine Umlagerung vom Thion-lacton in das entsprechende Thiol-lacton unter dem Einfluß von Basen nur dann möglich ist, wenn die dem Alkoholrest zugehörige C—O-Bindung unterhalb eines bestimmten Festigkeitswertes liegt. Wir würden vorschlagen, diesen Grenzwert, umgerechnet auf spektrale Verhältnisse auf Grund des hier diskutierten Materials zunächst mit etwa 1050 K anzunehmen.

Die C=S und C—S—C-Bindung

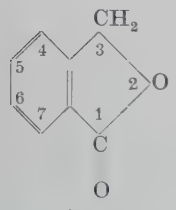
Die Lage der C=S-Frequenzen in den untersuchten Verbindungen, sowie ihre Verschiebung durch andere Struktur der Molekel geht aus Tab. 1 hervor. Eine benachbarte C—S—C-Bindung verschiebt die Bande, deren Intensität fast immer geringer als die der C=O-Bande ist, nach höheren Frequenzen. Ansonst ist sowohl die Lagekonstanz als die Richtung einer Verschiebung dieselbe wie bei der C=O-Bindung.

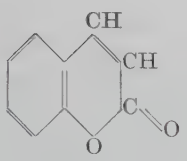
Die Zuordnung der C—S-Banden ist unsicher, da sie einesteils nicht sehr intensiv sind (bei Diphenyldithiophthalid liegt die niederfrequente C—S-Bande wahrscheinlich unterhalb 650 K, also außerhalb des mit dem Spektrographen erfaßbaren Bereiches), andernteils sind die Literaturangaben noch recht dürftig.

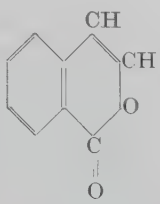
Der von *R. Mecke*[8] angegebene Frequenzfaktor $f = \frac{\nu_{C=O}}{\nu_{C=S}}$ wurde von uns in den untersuchten Thionverbindungen ebenfalls in der Größe von 1,41—1,52 gefunden. Dieser Faktor scheint auch für das Verhältnis $\frac{\nu_{C-O}}{\nu_{C-S}}$ zu gelten.

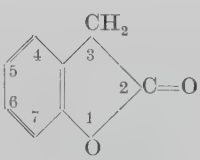
Vergleicht man die Formeln von Phthalid (I), Cumarin (II), Isocumarin (III) und Isophthalid (IV) miteinander,

[8] *R. Mecke*, *R. Mecke* und *A. Lüttringhaus*, Z. Naturforsch. **10 b**, 367 (1955).


I

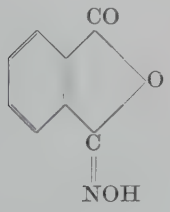

II

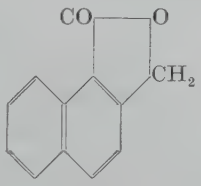

III

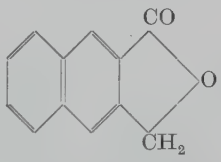

IV

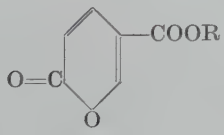
so erkennt man, daß bei den beiden Cumarinen eine durchlaufende Konjugationskette —C=C—C=C—C=O im Lactonring vorliegt, die auf die beiden —C—O-Bindungen ausgleichend wirken muß, im Isophthalid hingegen die C=O-Gruppe isoliert steht, so daß nur die verfestigende Wirkung des Phenylrestes auf die alkoholische C—O-Bindung wirksam wird.

Nur im Phthalid selbst wirkt sowohl eine C=C—C=O Konjugation als auch eine gewisse Lactonringspannung auf die C—O—C-Bindung ein. Die bisher vorliegenden Tatsachen scheinen dafür zu sprechen, daß gerade das Zusammentreffen dieser Struktureigenschaften im Phthalid (und möglicherweise einigen seiner Derivate) die besondere Fähigkeit zur Umlagerung der Thionform in die Thiolform bewirkt.


V


VI


VII


VIII

a: = H
b: = CH_3
c: = C_2H_5

Experimenteller Teil

Versuch Nr. 1: 10 g Bromphthalid (0,05 Mol) wurden in 200 ccm Xylol mit 11 g P_2S_5 15 Min. lang gekocht. Die Lösung wird nach kurzer Zeit intensiv rot und es entweicht HBr. Nach Eindampfen der Lösung im Vak. wurden aus dem schmierigen Rückstand durch Behandeln mit Äther in geringer Menge grüne Kristalle isoliert, die auf Grund des Misch-Schmp. 1-Thiophthalid sind. Es findet also Zersetzung des 3-Bromphthalids statt.

Versuch Nr. 2: Beim Kochen von 3-Äthoxyphtalid mit P_2S_5 in Xylol entsteht eine dunkelgefärbte Lösung, aus der keine definierten Produkte gewonnen werden konnten.

Übersichtstabelle

Bezeichnung (Formel)	Herstellung	Umsetzung mit P_2S_5 gibt	Einwirkung von Anilin bzw. Pyridin gibt	Umsetzung mit Ammonsulfid gibt
Phthalid (I)	Lit.[9]	1-Thiophthalid (Lit.[31])	2-Thiophthalid (Lit.[1])	2-Thiophthalid (s. Vers. 19)
6-Nitrophthalid	Lit.[10]	keine		6-Aminophthalid (s. Vers. 20)
3-Halogenphthalid	Lit.[11]	1-Thiophthalid (s. Vers. 1)		
3-Äthoxyphthalid	Lit.[12]	(s. Vers. 2)		(s. Vers. 21)
3,3-Dialkylphthalid	Lit.[13]	keine		keine
3-Phenylphthalid	Lit.[14]	(s. Vers. 3)		3-Phenyl-2-thiophthalid (s. Vers. 22)
3,3-Diphenylphthalid	Lit.[15]	3,3′-Diphenyldithiophthalid (Lit.[32])		3,3-Diphenyl-2-thiophthalid (s. Vers. 23)
3-Benzylidenphthalid	Lit.[16]	keine		Phthalsäureanhydrid (s. Vers. 24)
Phthaloxim (V)	Lit.[17]	1-Thiophthaloxim (Lit.[33])	N-Phenylphthaloxim (s. Vers. 9)	Phthalsäureanhydrid (s. Vers. 25)
Isophthalid (IV)	Lit.[18, 19]	keine		Hydroxyphenylessigsäure (s. Vers. 26)
3,3-Diphenyl-5-methyl-isophthalid	Lit.[20]	keine		keine
Naphthalid-(1,2) (VI)	Lit.[21, 22]	keine		2-Thionaphthalid-(1,2) (s. Vers. 27)
Naphthalid-(2,3) (VII)	Lit.[23]	keine		keine
Cumarin (II)		2-Thiocumarin (Lit.[34])	(s. Vers. 10—13)	keine

3,4-Dihydrocumarin	Lit.[24]	(s. Vers. 4)		
Isocumarin (III)	Lit.[25-27]	1-Thioisocumarin (s. Vers. 5)	(s. Vers. 14)	1-Hydroxy-isochinolin (s. Vers. 28)
3-Phenylisocumarin	Lit.[28]	3-Phenyl-1-thioisocumarin (s. Vers. 6)	1-Oxo-2,3-diphenyl-isochinolin (s. Vers. 15—17)	
α-Pyron-carbonsäure-(5) (= Cumalinsäure, VIII a)	Lit.[29]	keine		(s. Vers. 29)
α-Pyroncarbonsäure-(5)-methylester (VIII b)	Lit.[30]	α-Thiopyroncarbonsäure(5)-methylester (s. Vers. 7)	N-Phenyl-2-pyridon-carbonsäure-(5)-methylester (s. Vers. 18)	
α-Pyroncarbonsäure-(5)-äthylester (VIII c)	Lit.[30]	α-Thiopyroncarbonsäure-(5)-äthylester (s. Vers. 8)	N-Phenyl-pyridon carbonsäure-(5)-äthylester	

[9] *A. Reissert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1489 (1913).
[10] *M. Hoenig*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3447 (1885).
[11] *S. Racine*, Ann. Chem. **239**, 79 (1887).
[12] *H. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 475 (1904).
[13] *H. Bauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 735 (1904).
[14] *F. Ullmann*, Ann. Chem. **291**, 23 (1896).
[15] *N. Beyer*, Ann. Chem. **202**, 50 (1880).
[16] *S. Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1017 (1878).
[17] *D. S. Pratt* und *W. B. Orndorf*, Amer. Chem. J. **47**, 89 (1912).
[18] *R. Störmer* und *B. Kahlert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1633 (1902).
[19] *R. Störmer*, Ann. Chem. **313**, 79 (1900).
[20] *A. Bistrzycki*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).
[21] *F. Weygand*, Ber. dtsch. chem. Ges. **83**, 394 (1950).
[22] *F. Meyer*, *W. Schäfer* und *J. Rosenbach*, Arch. Pharm. **267**, 575 (1929).
[23] *F. Meyer* und *A. Stieglitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1835 (1922).
[24] *C. Paal*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 766 (1930).
[25] *W. Dieckmann* und *W. Meiser*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3253 (1945).
[26] *N. Ungnade* und *D. V. Nightingale*, J. Org. Chem. **10**, 533 (1945).
[27] *H. W. Johnston*, J. org. Chem. **13**, 477 (1948).
[28] *S. Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1251, 3470 (1885).
[29] *H. Pechmann*, Ann. Chem. **264**, 262 (1891).
[30] *W. Marckwald*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1319 (1894).
[31] *V. Prey* und *P. Kondler*, Mh. Chem. **89**, 505 (1958).
[32] *R. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2570 (1900).
[33] *D. S. Pratt* und *H. C. Brill*, Philipp. J. Sci. **8 A**, 399 (1913); **9 A**, 105 (1914).
[34] *F. Tiemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1661 (1886).

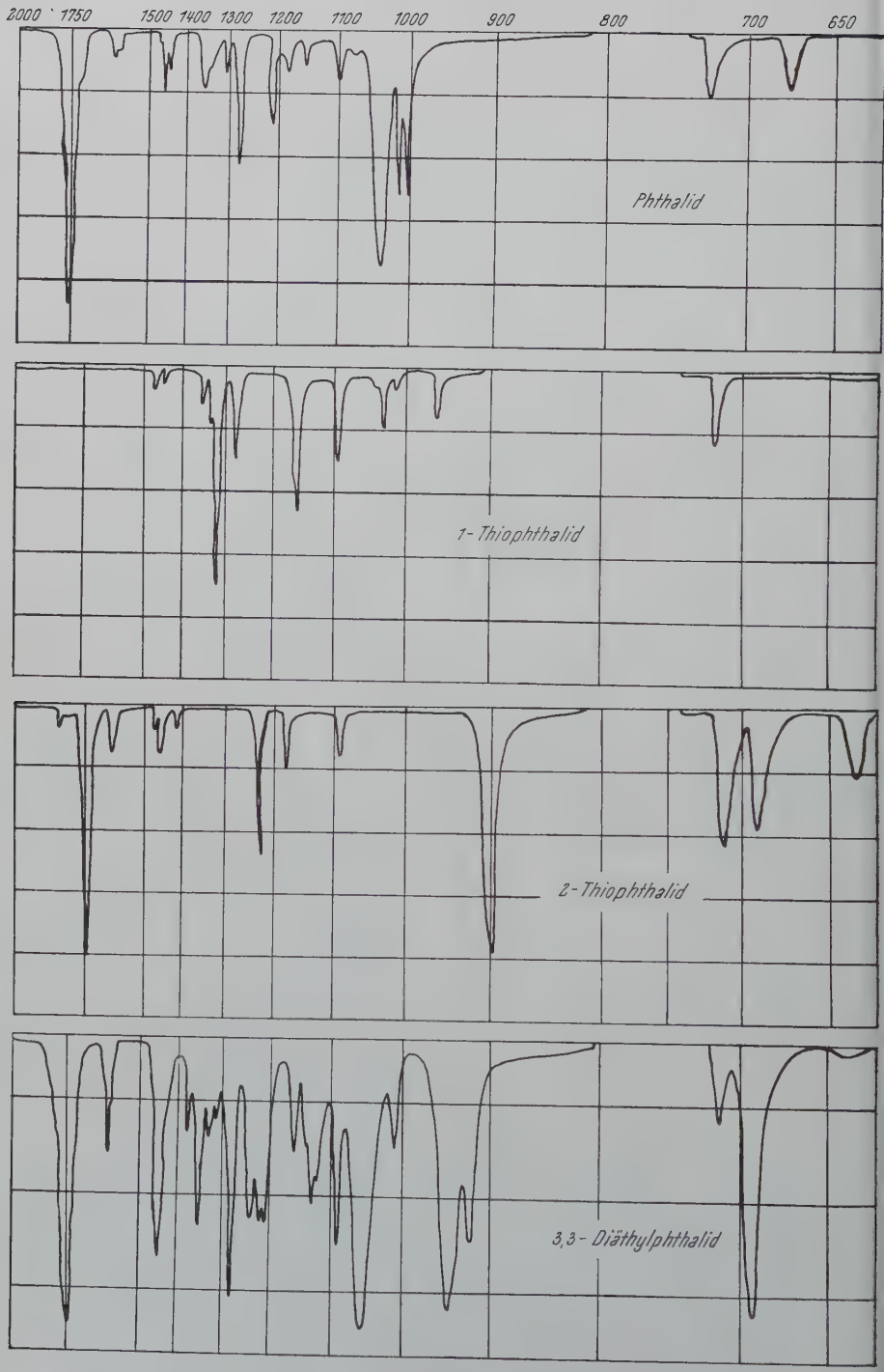

2000
1750
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
650
Phthalid
1-Thiophthalid
2-Thiophthalid
3,3-Diäthylphthalid

Abb. 1—4

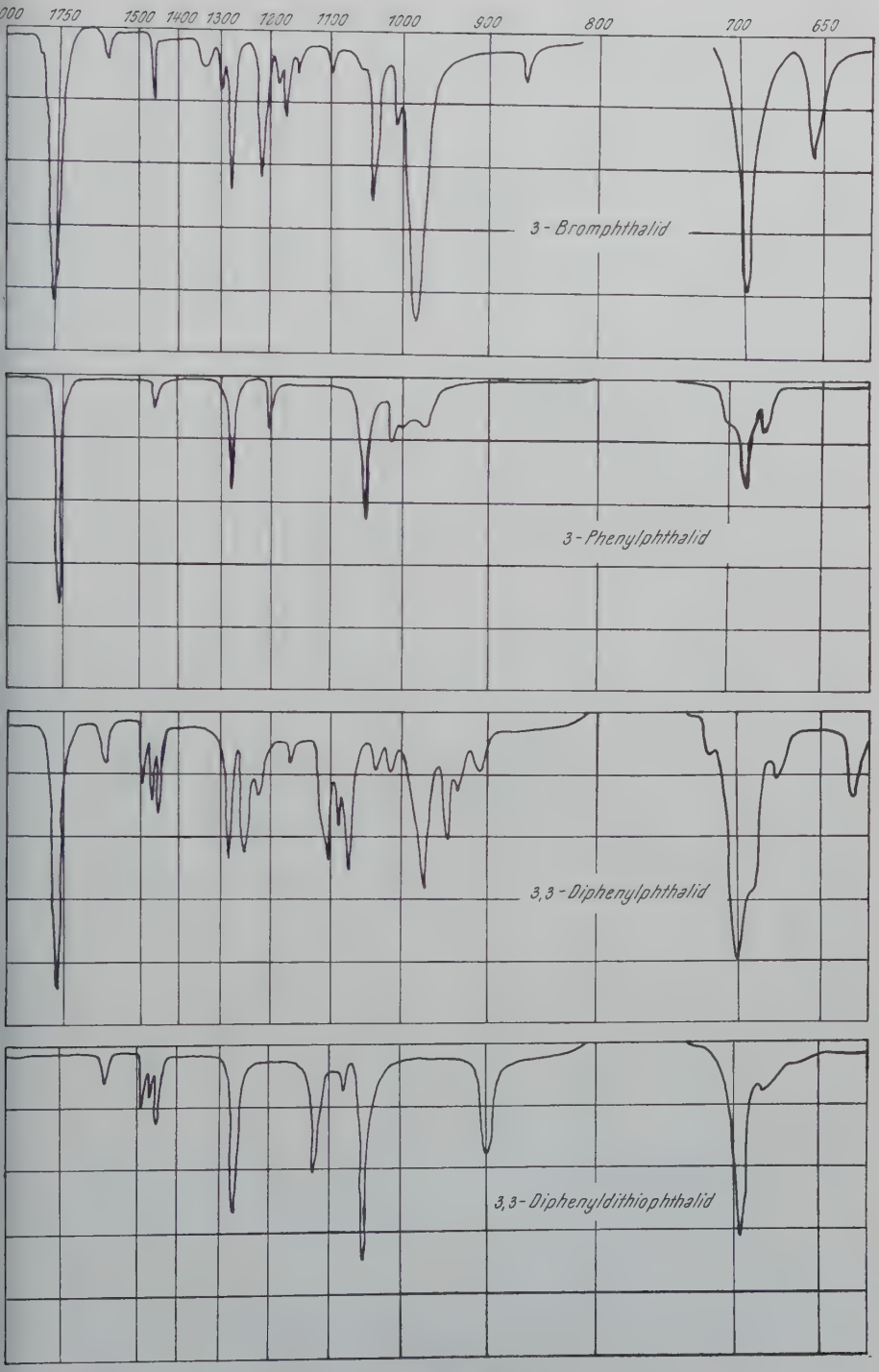

1750
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
650
3-Bromphthalid
3-Phenylphthalid
3,3-Diphenylphthalid
3,3-Diphenyldithiophthalid

Abb. 5—8

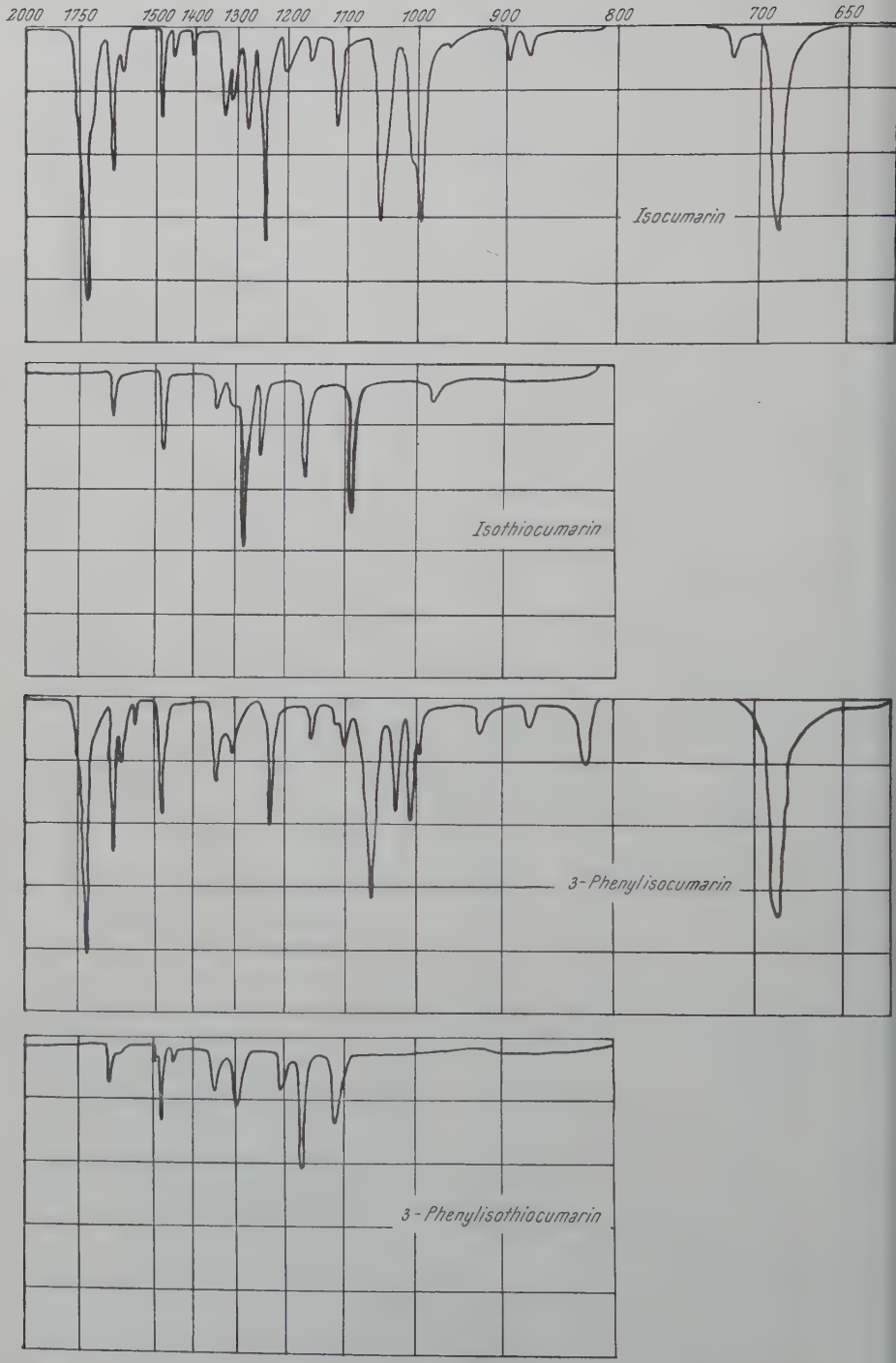

2000
1750
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
650
Isocumarin
Isothiocumarin
3-Phenylisocumarin
3-Phenylisothiocumarin

Abb. 9—12

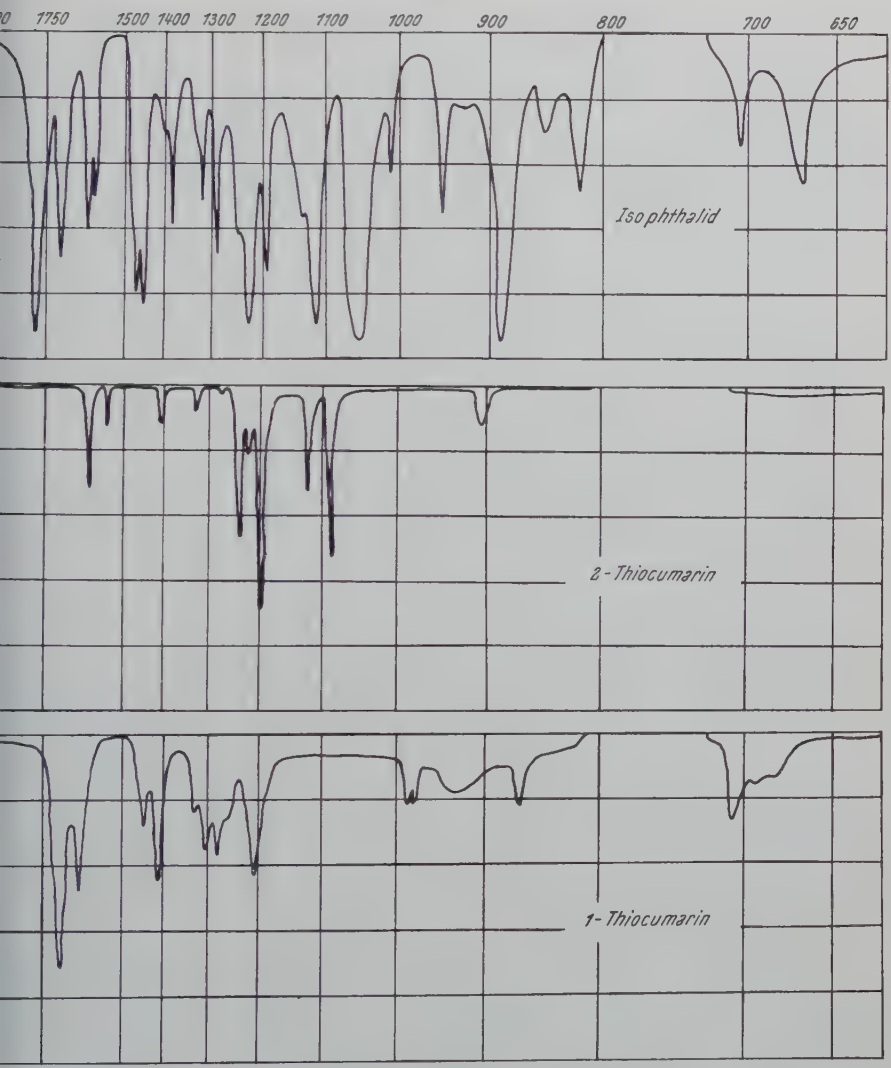


Abb. 13—15

Versuch Nr. 3: Die Lösung von 3-Phenylphthalid in Xylol färbte sich beim Kochen mit P_2S_5 intensiv rotviolett, ebensolche Verfärbung war bei der Schmelze der beiden Komponenten zu beobachten. Jedoch konnte aus dem Reaktionsprodukt trotz verschiedener Aufarbeitungswege kein reines Produkt gewonnen werden.

Versuch Nr. 4: Beim Erwärmen von Dihydrocumarin mit P_2S_5 entsteht in exothermer Reaktion ein dunkelrotes bis schwarzes Reaktionsprodukt. Es lassen sich daraus feste krümelige Substanzen gewinnen, die nicht schmel-

zen, sondern sich beim Erhitzen zersetzen. Sie enthalten ca. 30% des ber. Schwefelgehaltes eines Thiodihydrocumarins.

Versuch Nr. 5: 11 g Isocumarin (0,075 Mol) wurden mit 100 ccm Xylol versetzt und mit 11 g P_2S_5 15 Min. lang unter Rückfluß erwärmt. Es wurde eine dunkelrotbraune Lösung erhalten, aus der durch Wasserdampfdestillation das Xylol entfernt wurde. Der Rückstand erstarrt bei starker Abkühlung zu Kristallen, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich sind. Durch Umkristallisation aus Äthanol und Petroläther erhält man orangegelbe Nadeln von 1-Thioisocumarin (Schmp. 104°).

C_9H_6OS. Ber. C 66,3, H 3,65, S 20,0. Gef. C 66,3, H 3,70, S 19,7.

Die neue Verbindung wird aus äther. Lösung durch Zusatz einer äther. Lösung von $HgCl_2$ als Anlagerungsverbindung ausgefällt (Schmp. 197—199° u. Zers.).

Die Reaktion nach *Kitamura* zeigt ebenfalls das Vorhandensein einer Thiocarbonylgruppe.

Versuch Nr. 6: 4 g Phenyl-isocumarin (0,017 Mol) wurden mit 4 g P_2S_5 einige Min. auf 110° erwärmt. Die erkaltete Schmelze wurde mit Benzol ausgezogen, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Goldgelbe Nadeln (Schmp. 116—117°).

$C_{15}H_{10}OS$. Ber. C 75,60, H 4,20, S 13,45. Gef. C 75,49, H 4,35, S 13,34.

Die Substanz gibt in absol. Alkohol durch Zugabe von äther. $HgCl_2$ einen Niederschlag, der unter langsamer Zersetzung schmilzt. Reaktion nach *Kitamura* beweist das Vorhandensein einer Thiocarbonylgruppe.

Versuch Nr. 7: 9 g Cumalinsäuremethylester VIII b (0,05 Mol) wurden in 75 ccm Xylol gelöst und mit 9 g P_2S_5 30 Min. unter Rückfluß erwärmt. Das rotbraune Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasserdampf destilliert, wobei zu bemerken war, daß das Reaktionsprodukt etwas wasserdampfflüchtig ist und in der Vorlage auskristallisiert. Der ölige Rückstand wurde destilliert: $Sdp._{0,13}$: 98—100°. Rote Kristalle, Schmp. 94—95°. Ausb. 3,5 g (40% d. Th.).

Mit $HgCl_2$ erhält man in äther. Lösung einen Niederschlag. Die Reaktion nach *Kitamura* war positiv.

$C_7H_6O_3S$. Ber. C 49,4, H 3,53, S 18,82. Gef. C 48,5, H 3,70, S 19,0.

Versuch Nr. 8: 13 g Cumalinsäureäthylester (0,08 Mol) wurden in 100 ccm Xylol gelöst und mit 14 g P_2S_5 (0,32 Mol, bez. auf 1 S) 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung hatte sich tief braun gefärbt. Abfiltriert, Filtrat mit Wasserdampf destilliert. Der ölige Rückstand wurde ausgeäthert und nach Trocknung destilliert: 8 g (54% d. Th.). $Sdp._{20}$: 152—154°, Schmp. 56—58°.

$C_8H_8O_3S$. Ber. C 52,15, H 4,35, S 17,40. Gef. C 51,82, H 4,32, S 17,61.

Versuch Nr. 9: Thiophthaloxim wurde mit Anilin im molaren Verhältnis 1 : 5 im Bombenrohr 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Durch Zusatz von HCl erhält man gelbe Kristalle (Schmp. ca. 200°), die schwefelfrei und stickstoffhaltig sind. Sie wurden nicht näher untersucht; es dürfte sich um N-Phenylphthaloxim handeln.

Versuch Nr 10: 2,4 g (0,015 Mol) 2-Thiocumarin wurden mit 7,0 g (0,075 Mol) Anilin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Man erhält ein

rotbraunes Öl. Beim Öffnen des Rohres war intensiver Geruch nach H_2S wahrnehmbar. Nach Zusatz von HCl bleibt eine zähe braune Masse, die neutral gewaschen wurde und trotz Kochen mit Aktivkohle in den verschiedensten Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Sie zersetzt sich bei 0,5 mm Hg ab ca. 80° zu nichtkondensierenden Crackprodukten und einem steinharten schwarzen Destillationsrückstand.

Das als Reaktionsprodukt erhaltene Harz enthält keine mit Wasserdampf flüchtige Komponente. Das 1-Thiocumarin wäre lt. Literatur mit Wasserdampf flüchtig.

Versuch Nr. 11: Bei Erhitzen auf 240° erhält man dasselbe Ergebnis.

Versuch Nr. 12: 2,43 g (0,015 Mol) 2-Thiocumarin wurden mit 1,40 g (0,015 Mol) Anilin in 150 ccm absol. Äthanol am Wasserbad erwärmt. Es läßt sich sofort H_2S-Entwicklung nachweisen, die erst nach ca. 14 Tagen beendet ist. Das Reaktionsprodukt ist reines Cumarin.

Versuch Nr. 13: 2,5 g (0,015 Mol) 2-Thiocumarin wurden mit 6,0 g (0,075 Mol) absol. Pyridin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Durch anschließenden Zusatz von verd. HCl erhält man das eingesetzte 2-Thiocumarin in Form gelber Nadeln unverändert zurück.

Auch im offenen Reaktionsgefäß und mit größerem Überschuß an Pyridin tritt keine Reaktion ein.

Versuch Nr. 14: 1,2 g (0,0075 Mol) $C_{15}H_{10}OS$ wurden mit 3,5 g (0,0372 Mol) Anilin im Bombenrohr 3 Stdn. lang auf 190° C erhitzt. Es wurde ein rotes Öl erhalten, das, in verd. HCl gegossen, nicht erstarrt. In äther. Lösung gab es mit $HgCl_2$ das in Versuch Nr. 5 beschriebene Anlagerungsprodukt des 1-Thio-isocumarins. Das erhaltene harzige Reaktionsprodukt enthält keine mit Wasserdampf flüchtige Komponente.

Versuch Nr. 15: 2,0 g (0,083 Mol) 3-Phenyl-1-thioisocumarin wurden mit 3,86 g (0,041 Mol) Anilin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweicht viel H_2S. Beim Eingießen in verd. HCl erhält man 2,0 g gelbe Kristalle; schwefelfrei; Schmp. 224—225° (1-Hydroxy-2,3-diphenylisochinolin).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. C 84,8, H 5,09, N 4,71. Gef. C 85,1, H 5,09, N 4,70.

Versuch Nr. 16: Auch beim Erwärmen im offenen Reaktionsgefäß erhält man dasselbe Resultat.

Versuch Nr. 17: 1,0 g 3-Phenyl-1-thioisocumarin (0,0041 Mol) wurden mit 2,0 g Pyridin (0,035 Mol) im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Durch Fällung mit verd. HCl erhält man 0,9 g des Ausgangsproduktes zurück. Bei längerem Erhitzen der beiden Komponenten (15 Stdn.) verharzt mehr des eingesetzten Lactons, es tritt aber keine Umlagerung ein.

Versuch Nr. 18: 1,7 g (0,01 Mol) α-Thiopyron-carbonsäuremethylester wurden mit 4,65 g (0,05 Mol) Anilin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Das ölige Reaktionsprodukt ist nicht destillabel, schwefelfrei, aber stickstoffhaltig. Aus heißem Alkohol erhält man Kristalle, die durch Sublimation gereinigt werden können; Schmp. 160—162° [N-Phenylpyridon-(2)-carbonsäure-(5)-methylester].

$C_{13}H_{11}O_3N$. Ber. C 68,2, H 4,80, N 6,1. Gef. C 68,6, H 4,58, N 6,6.

Versuch Nr. 19: 6 g Phthalid wurden mit 10 ccm gelbem Ammonsulfid 3 Stdn. in einem Druckrohr auf 190° erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fielen gelbe Kristalle aus, die aus Wasser umkristallisiert wurden: 5,5 g (95% d. Th.) 2-Thiophthalid (Schmp. 55—60°).

C_9H_6OS. Ber. S 21,34. Gef. S 21,14.

Versuch Nr. 20: Beim Übergießen von 5 g 6-Nitrophthalid mit 20 ccm gelbem Schwefelammonium tritt sofort exotherme Reaktion ein unter quantitativer Bildung von 6-Amino-phthalid. Dieses reagiert auch durch Erhitzen mit Ammonsulfid im Druckrohr auf 190° nicht zu einem schwefelhaltigen Produkt, sondern man erhält stickstoffhaltige, höher kondensierte Verbindungen.

Versuch Nr. 21: 5 g 3-Äthoxyphthalid (0,028 Mol) wurden mit 25 ccm Ammonsulfid im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Als Reaktionsprodukt erhält man gelbe Kristalle, die nach Behandlung mit CS_2 schwefelfrei, jedoch stickstoffhaltig sind. Schmp. 280—290° (u. Zers.).

$C_{16}H_{13}N_2O$. Ber. C 72,7, H 4,55, N 10,6. Gef. C 71,3, H 4,49, N 10,35.

Es dürfte sich um Diphthalimidin handeln, das durch Abspaltung des Restes OC_2H_5, Kondensation zweier Phthalidmoleküle und Stickstoffeintritt im Ring entstanden ist.

Aus der Schwefelkohlenstofflösung wurden noch weiße Kristalle gewonnen: schwefelfrei, stickstoffhaltig, Schmp. 149°, das ist der Literaturschmelzpunkt des Phthalimidins.

Versuch Nr. 22: 2,0 g 3-Phenylphthalid wurden mit 5 ccm gelbem Ammonsulfid im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Durch Verdünnen der alkalischen Lösung mit Wasser und Umkristallisation der ausgefallenen Kristalle erhält man 0,8 g weißes 3-Phenyl-2-thiophthalid (Schmp. 107°).

$C_{14}H_{11}OS$. Ber. S 14,2. Gef. S 13,9.

Kein Anlagerungsprodukt mit $HgCl_2$, Reaktion nach *Kitamura* negativ.

Versuch Nr. 23: 5 g 3,3-Diphenylphthalid wurden mit 10 ccm gelbem Schwefelammonium 3 Stdn. im Druckrohr auf 190° erhitzt. Beim Abkühlen war eine hellgelbe Substanz im Rohr erstarrt, die aus Alkohol umkristallisiert 3 g (52% d. Th.) weiße Kristalle von Diphenyl-2-thiophthalid gab (Schmp. 108—109°).

$C_{20}H_{14}OS$. Ber. C 79,50, H 4,60, N 10,60. Gef. C 81,00, H 4,63, N 10,18.

Gibt kein Anlagerungsprodukt mit $HgCl_2$, Reaktion nach *Kitamura* negativ.

Versuch Nr. 24: 5 g Benzylidenphthalid wurden im Druckrohr mit 15 ccm Ammonsulfid 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Die nichtwäßrige Schicht erstarrte bei Zusatz von etwas Alkohol. Bei der Umkristallisation aus Alkohol fand man nach Abfiltration des in kaltem Alkohol schwerlöslichen Benzylidenphthalids im Filtrat weiße, schwefelfreie Kristalle: Schmp. 130—131°, *Bayer*sche Fluoresceinprobe positiv.

Versuch Nr. 25: Beim Übergießen von Phthaloxim mit Ammonsulfid bildet sich zunächst das intensiv rotgefärbte Ammoniumsalz. Erhitzt man dieses im Druckrohr 1 Stde. auf 190° mit Ammonsulfid, so erhält man beim

Ansäuern der entstandenen Lösung ein Gemisch von Phthalsäure und Phthalsäureanhydrid.

Versuch Nr. 26: Erhitzt man Isophthalid mit Ammonsulfid 3 Stdn. im Druckrohr auf 190°, so erhält man eine Lösung, aus der sich beim Ansäuern H_2S entwickelt und elementarer Schwefel ausfällt. Durch Ausäthern kann man aus der Lösung o-Hydroxyphenylessigsäure gewinnen.

Versuch Nr. 27: 2 g Naphthalid-(1,2) (0,01 Mol) wurden mit 10 ccm Ammonsulfid im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach dem Abkühlen befanden sich im Rohr gelbgrüne Kristalle. Nach Kochen in Eisessig waren 1,6 g nicht gelöst: gelbe Kristalle, die bis 300° C nicht schmelzen; schwefelfrei, stickstoffhaltig. Die Eisessiglösung wurde mit Wasser verdünnt, wodurch eine gelbe Substanz ausfiel, die aus Eisessig und Benzol umkristallisiert wurde. 0,2 g, Schmp. 138—140°.

$C_{12}H_8OS$. Ber. C 72,0, H 4,0, S 16,0. Gef. C 73,2, H 4,14, S 13,82.

Reaktion nach *Kitamura* negativ.

Versuch Nr. 28: Beim Erhitzen von Isocumarin mit Ammonsulfid im Bombenrohr auf 190° erhält man nach Umkristallisation aus Alkohol hellgelbe Nadeln: Schmp. 213°. Laut Elementaranalyse handelt es sich um 1-Hydroxyisochinolin.

Versuch Nr. 29: Erhitzt man Cumalinsäure mit überschüssigem Ammonsulfid im Bombenrohr 3 Stdn. auf 190°, so erhält man durch Eingießen des Reaktionsproduktes in HCl einen braunen Niederschlag. Umkristallisation aus Alkohol und Eisessig gibt hochschmelzende (280—283°) Substanz. Schwefelgehalt: 13,8%, d. h. ca. die Hälfte des für Thiocumalinsäure ber. Wertes.

Über die Anlagerung von Trichlormethylsulfenylchlorid an die Äthylenbindung

Von

V. Prey, E. Gutschik und H. Berbalk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Bei der Anlagerung von Trichlormethylsulfenylchlorid an Äthylenbindungen konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Radikalfänger wie O_2 oder NO beeinflußt werden kann, womit der radikalische Mechanismus dieser Reaktion ziemlich wahrscheinlich ist. Durch U-Rotspektren konnte auch die Anlagerungsrichtung festgestellt werden. Sie ist entgegengesetzt der Regel von *Markownikoff* und entspricht ebenfalls einer radikalischen Reaktion. Die U-Rotspektren einiger erstmalig hergestellter Verbindungen werden mitgeteilt und im Bereich der C—Cl-Bindung diskutiert.

Wir haben schon früher[1] über die Anlagerung von Trichlormethylsulfenylchlorid (TMS) an ungesättigte alicyclische und heterocyclische Ringe berichtet und die Vermutung ausgesprochen, daß die Reaktion radikalisch abläuft.

Um unsere Vermutungen zu bestätigen, versuchten wir einerseits durch Radikalfänger, z. B. O_2, NO, die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen (durch Kettenabbruch), andererseits die Anlagerungsrichtung an Olefine festzustellen.

Aus den durchgeführten Versuchen mit Cyclohexen (Tab. 2) geht hervor, daß schon durch geringe Mengen O_2 (z. B. mit Bombenstickstoff) eine beträchtliche Verminderung der Ausbeute gegenüber der Verwendung von katalytisch gereinigtem, sauerstofffreiem Stickstoff bei sonst gleichen Versuchsbedingungen und Reaktionszeiten eintritt. Bei Ablauf der Reaktion in Gegenwart von NO fällt die Ausbeute sogar um 60%.

---

[1] *V. Prey* und *E. Gutschik*, Mh. Chem. **90**, 551 (1959).

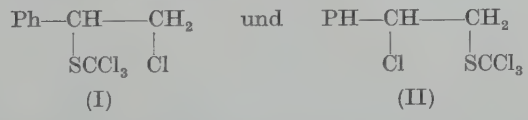
Die gewonnenen Endprodukte (Anlagerungsprodukte) sind in ihrer Zusammensetzung identisch, ob mit oder ohne Radikalfänger gearbeitet wurde.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen von *L. A. K. Staveley* und *C. N. Hinshelwood*[2] über die Zersetzung von Propionaldehyd, bei der in Gegenwart von NO ebenfalls ein starker Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt. Die Autoren nehmen an, daß NO als Radikalfänger die Reaktionsketten abbricht und damit den Verzögerungseffekt herbeiführt.

Um Einblick in die Anlagerungsrichtung zu bekommen, führten wir auch Anlagerung von TMS an geradkettige Olefine wie Hexen-(1), Octen-(1), Styrol, Allylacetat und Allylchlorid durch.

Für die radikalische Addition ist bekannt, daß das nach dem ersten Anlagerungsschritt an eine olefinische Doppelbindung gebildete neue Radikal stets das jeweils stabilste ist[3].

Diese Stabilität nimmt in der Reihenfolge $H_3C^{\cdot} < RH_2C^{\cdot} < R_2HC^{\cdot} < R_3C^{\cdot}$ zu. Für den Fall des Styrols kann man daher annehmen, daß das erste radikalische Bruchstück des TMS an das β-ständige C-Atom der Seitenkette tritt und so zur Bildung eines Ph—$\dot{C}$H—CH_2X-Radikales führt. Ähnliche Überlegungen haben auch für die Anlagerung an Hexen-(1) Octen-(1), Allylchlorid und Allylacetat zu gelten. Lediglich bei Cyclohexen und anderen symmetrisch gebauten Verbindungen mit —C=C—, bei welchen die Addition stets zu einer $R_2HC^{\cdot}$-Gruppierung führen muß, ist der Ort der ersten Anlagerung gleichgültig. Der nun folgende Anlagerungsschritt findet zwangsläufig an der noch freien Stelle statt, im Falle des Styrols also am α-ständigen C-Atom. Für das Styrol bleiben damit aber immer noch zwei mögliche Endprodukte, und zwar:



Fall (I) würde bedeuten, daß zunächst Cl· am β-C-Atom und dann erst ·$SCCl_3$ in α-Stellung angelagert wird, während (II) primär die Anlagerung von ·$SCCl_3$ voraussetzt. Um auch diese Frage zu klären, wurden die Infrarotspektren von α-Chloräthylbenzol und β-Chloräthylbenzol aufgenommen. Die Auswertung dieser und einiger anderer Aufnahmen lieferte den eindeutigen Beweis für das Vorliegen eines Additionsproduktes der Form (I). Damit ist nun auch der erste Schritt, die Anlagerung von Cl·

---

[2] *L. A. K. Staveley* und *C. N. Hinshelwood*, J. Chem. Soc. [London] **1936**, 812.

[3] *F. Seel*, Z. Naturforsch. **3 a**, 35 (1948); *C. F. Koelsch*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 57 (1943); **66**, 412 (1944); *W. Jost*, Naturwiss. **33**, 269 (1946).

an die Doppelbindung wahrscheinlich und damit unter der Annahme einer Radikalreaktion auch der folgende Reaktionsmechanismus:

$$Cl_3C{-}S{-}Cl \longrightarrow Cl_3C{-}S^{\bullet} + Cl^{\bullet} \qquad \text{Start}$$

$$\left.\begin{aligned} Ph{-}CH{=}CH_2 + Cl^{\bullet} &\longrightarrow Ph{-}\dot{C}H{-}CH_2Cl \\ Ph{-}\dot{C}H{-}CH_2Cl + ClSCCl_3 &\longrightarrow Ph{-}CH(SCCl_3){-}CH_2Cl + Cl^{\bullet} \end{aligned}\right\} \text{Kette}$$

Wollte man einen kryptoionischen Mechanismus annehmen, so müßte man zunächst voraussetzen, daß eine Ionisierung von TMS, bedingt durch die größere Elektronenaffinität des Cl zu folgenden Bruchstücken führt:

$$Cl_3C{-}S{-}Cl \longrightarrow Cl_3C{-}S^{(+)} + Cl^{(-)}.$$

Beim Styrol dürfte wohl das α-ständige C-Atom der Seitenkette infolge der elektronenanziehenden Wirkung des Benzolringes einen mehr oder minder stark positiven Charakter aufweisen. Damit ist jedoch der Ort der Cl-Anlagerung, eben das α-C-Atom, ziemlich eindeutig festgelegt, gleichgültig ob nun das $Cl^{(-)}$ oder das $^{(+)}SCCl_3$ primär angelagert wird. Die Anlagerungsrichtung ist somit genau umgekehrt zu jener, die bei Vorliegen eines radikalischen Mechanismus zu erwarten ist, und steht außerdem im Widerspruch mit dem spektographischen Befund.

Nach der Regel von *Markownikoff*, die für kryptoionische Mechanismen gilt, würde die Anlagerung ebenfalls in dieser Richtung erfolgen. Dies geht auch aus Arbeiten von *J. Schramm*[4] hervor, der die Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an Styrol studiert hat und die Gültigkeit der obigen Regel für Styrol bestätigt hat.

Zur Aufklärung verschiedener Fragen, besonders der Anlagerungsrichtung, wurden die Spektren der in Tab. 1 angeführten Substanzen, vor allem im Bereich der C—Cl-Valenzfrequenz 650—800 K, aufgenommen und näher untersucht.

In diesem Bereich liegen außer den C—Cl-Frequenzen auch noch C—H-Schwingungen, so daß die Zuordnung für manche Spektren nicht vollständig gegeben werden kann. Ziemlich sicher dürfte eine starke Bande bei 694—695 K, die in den meisten der untersuchten Benzolderivate auftritt, einer mono-Substitution (C—H-wagging) zuzuschreiben sein. Eine Ausnahme macht das Trichlorthioanisol V, bei dem zwei Banden, eine bei 685 K (stark) und eine bei 702 K, auftreten.

Ein Zuordnungsversuch für die C—Cl-Frequenzen ergibt etwa folgendes Bild:

Im α-Chloräthylbenzol II tritt Absorption bei 761 K, im β-Chloräthylbenzol III bei 715 K auf. Diese Verschiebung entspricht der Erwartung, nach der das α-ständige Halogen durch die Wirkung des aromatischen Ringes fester gebunden sein müßte. Das Anlagerungsprodukt (IV) von

[4] *J. Schramm*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **26**, 1709 (1893).

TMS an Styrol zeigt eine Bande bei 709 K. Die Verschiebung nach niederen Frequenzen darf man wohl dem Einfluß der benachbart stehenden $SCCl_3$-Gruppe zuschreiben. Dieser Befund spricht jedenfalls dafür, daß die Anlagerung des $Cl^{\cdot}$ in β-Stellung erfolgt.

1-Chlor-octan VI und 2-Chlor-octan VII absorbieren beide bei 723 K, zeigen also keine Bandenverschiebung. Dadurch wird es unmöglich, eine Festlegung der Anlagerungsrichtung von TMS an Hexen zu treffen. Das Anlagerungsprodukt selbst absorbiert bei 709 K. An der gleichen Stelle liegt auch die C—Cl-Bande des Anlagerungsproduktes (XII) von TMS an Cyclohexen, während Chlorcyclohexan X eine starke Bande bei 728 K zeigt. Auch diese langwellige Verschiebung wird man dem Einfluß der benachbarten $SCCl_3$-Gruppe zuschreiben dürfen. Eine im Allylacetatanlagerungsprodukt bei 715 K auftretende Bande wird man ebenfalls der C—Cl-Schwingung zuordnen können.

Eine Anhäufung mehrerer Cl-Atome an einem C-Atom führt bekanntlich[5] einerseits zu einer Verschiebung der Absorption nach höheren Frequenzen und anderseits zu einer Aufspaltung in zwei Banden (symmetrische und asymmetrische Schwingungen). Diese beiden Banden liegen für CCl_4 XIX bei 768 K und 797 K. Es war nun interessant festzustellen, ob der $SCCl_3$-Gruppierung ebenfalls eine charakteristische Frequenz zuzuordnen ist[6].

Das Anlagerungsprodukt (XI) von CCl_3SO_2Cl an Cyclohexen besitzt orthoständig zu Cl eine CCl_3-Gruppe, da bei der Reaktion SO_2 abgespaltet wird. Erwartungsgemäß liegt die niederfrequente Bande hier bei 758 K, die höherfrequente bei 775 K, die Aufspaltung ist damit kleiner als im Falle des CCl_4 und die Verschiebung beider Banden nach höheren Frequenzen geringer. Steht die $SCCl_3$-Gruppe an einem Benzolring, so tritt sowohl eine höherfrequente Verschiebung beider Banden (760 K und 788 K) als auch eine größere Aufspaltung ein, wie im Falle des Trichlorthioanisols V gezeigt werden konnte. Die Anlagerungsprodukte von TMS an aliphatische C=C-Bindungen mit der Gruppe —C(Cl)—C($SCCl_3$)— haben zwei starke Bande (bei 760—770 K und 790—800 K), deren Lage auffallend konstant ist, wie die folgenden Beispiele zeigen:

Anlagerungsprodukte von TMS an:	Bande I	Bande II
Styrol; IV	769 K	798 K
Cyclohexen; XII	765 K	795 K
Hexen; VIII	766 K	798 K
Allylacetat; XIV	768 K	800 K

[5] *W. Brügel*, Einführ. Ultrarotspektroskopie, Darmstadt 1957; *L. J. Bellamy*, Ultrarotspektrum u. chem. Konstit., Darmstadt 1955.

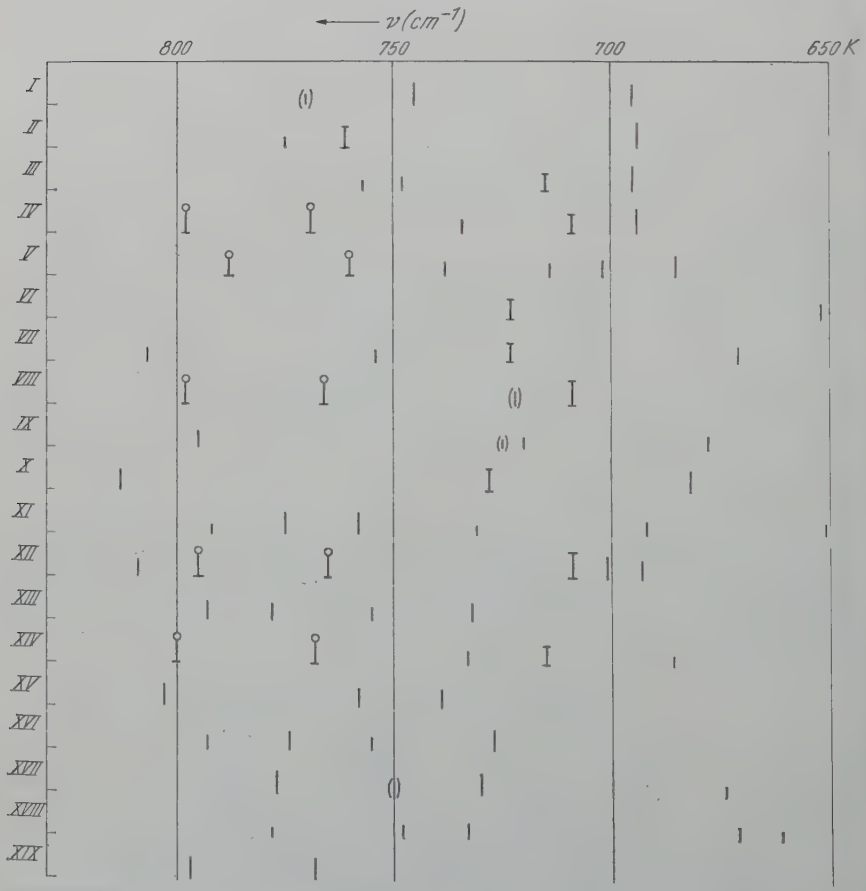
[6] *J. A. A. Ketelaar* und *W. Vedder*, Rec. trav. chim. Pays. Bas **74**, 1482 (1955).

Die Lage und Aufspaltung dieser beiden Banden entspricht somit weitgehend derjenigen, die für CCl_4 bekannt ist.

Die am Ende der Tab. 1 angeführten Banden von TMS XV (739 K, 758 K, 803 K, alle stark) und Hexachlordimethyldisulfid XVI (727 K, 755 K, 774 K, 793 K, stark bis mittel) konnten bisher nur für TMS zugeordnet werden[6].

In den verseiften Anlagerungsprodukten von TMS an Hexen (XVII), bzw. Allylchlorid (XVIII) verschwinden die der $SCCl_3$- und der C—Cl-Gruppe zugeordneten Banden, dafür treten mindestens zwei neue im Bereich 650—800 K auf, die im Falle des Hexens bei 730 K, bzw. 777 K liegen. Beim Allylchlorid liegen die Verhältnisse etwas komplizierter.

Tabelle 1*

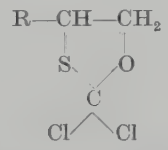


* Die mit einem Ringlein gekennzeichneten Striche sind die Frequenzen der —$SCCl_3$-Gruppe, die übrigen sind C—Cl-Frequenzen. Die Strichlänge ist ein ungefähres Maß für die Absorption.

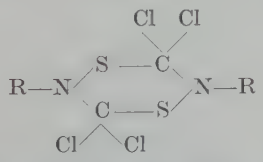
Erklärung zur Tabelle 1 (Spektren)

I: Äthylbenzol
II: α-Chlor-äthylbenzol
III: β-Chlor-äthylbenzol
IV: Anlagerungsprodukt von TMS + Styrol
V: Trichlorthioanisol
VI: 1-Chlor-octan
VII: 2-Chlor-octan
VIII: Anlagerungsprodukt von TMS + n-Hexen-(1)
IX: Cyclohexan
X: Chlor-cyclohexan
XI: 1-Trichlormethyl-2-chlor-cyclohexan (Anlagerungsprodukt von Trichlormethylsulfonylchlorid an Cyclohexen)
XII: Anlagerungsprodukt von TMS + Cyclohexen
XIII: Anlagerungsprodukt von TMS + Allylchlorid
XIV: Anlagerungsprodukt von TMS + Allylacetat
XV: TMS
XVI: Hexachlordimethyldisulfid
XVII: Anlagerungsprodukt von TMS + n-Hexen-(1), verseift
XVIII: Anlagerungsprodukt von TMS + Allylchlorid, verseift
XIX: Tetrachlorkohlenstoff

Auf Grund der Analyse und der Reaktionsträgheit der Cl-Atome könnte man das Vorliegen einer O—CCl_2—S-Gruppierung in einem heterocyclischen Fünfring annehmen, also z. B.



Eine dieser ähnliche Konfiguration, nämlich —N—CCl_2—S—, wird von *Connolly* und *Dyson*[7] beschrieben in Verbindungen vom Typus



die man erhält, wenn man Umsetzungsprodukte von (TMS) mit primären Aminen einer alkalischen Verseifung unterwirft. Die Cl-Atome dieser Verbindungen sind beständig gegen Wasser, wäßrige HCl, verd. HCl und Zinkstaub, $KMnO_4$ und Alkalilauge. Dieselben Beobachtungen konnten wir an den oben beschriebenen Verseifungsprodukten (XVII) und (XVIII) machen.

[7] *J. M. Connolly* und *G. M. Dyson*, J. Chem. Soc. [London] **1934**, 822.

Die beiden Banden im Bereich 650—800 K müßten dann dieser CCl_2-Anordnung zugeschrieben werden.

Allerdings erscheint dann die Aufspaltung unverhältnismäßig groß. Untersucht man die Spektren auch in den anderen Frequenzbereichen, so findet man das Neuauftreten von folgenden Banden:

	Verseifungsprodukt aus			
TMS + Hexen XVII	847 K	1015 K	1148 K	1700 K
	Verseifungsprodukt aus			
TMS + Allylchlorid XVIII	847 K	1011 K	1149 K	1700 K

Der Bereich 1700 K ist im allgemeinen charakteristisch für C=O-Gruppen, eventuell auch noch für eine C=C-Doppelbindung, während die anderen Absorptionsstellen möglicherweise einer —C—O—C-Gruppierung in Äthern oder Estern zugehören. So absorbiert z. B. das

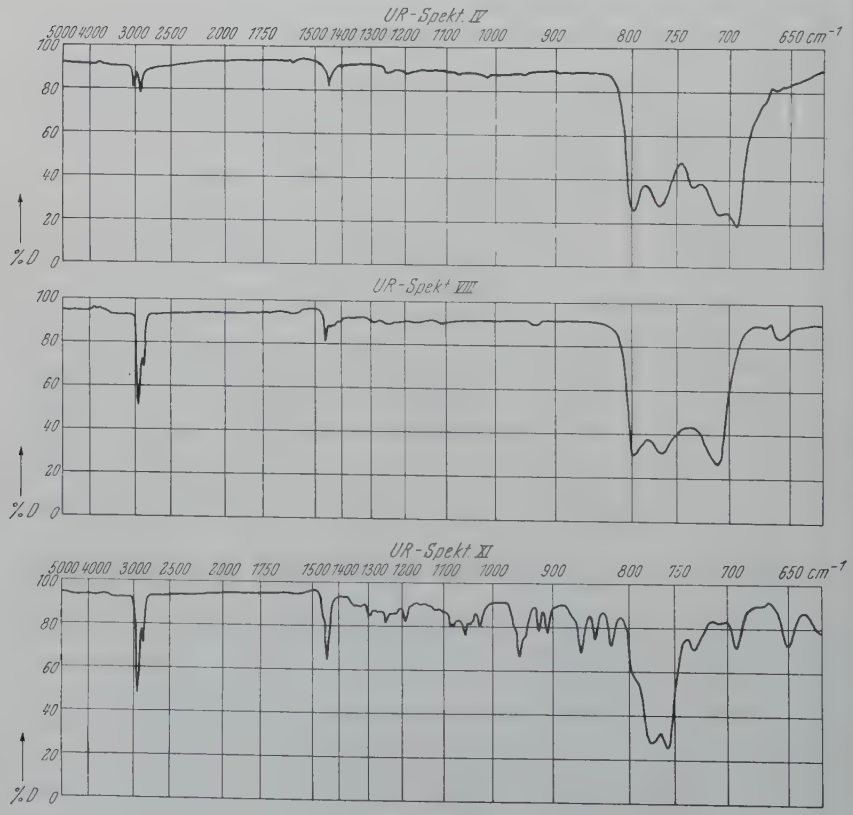


Abb. 1—3

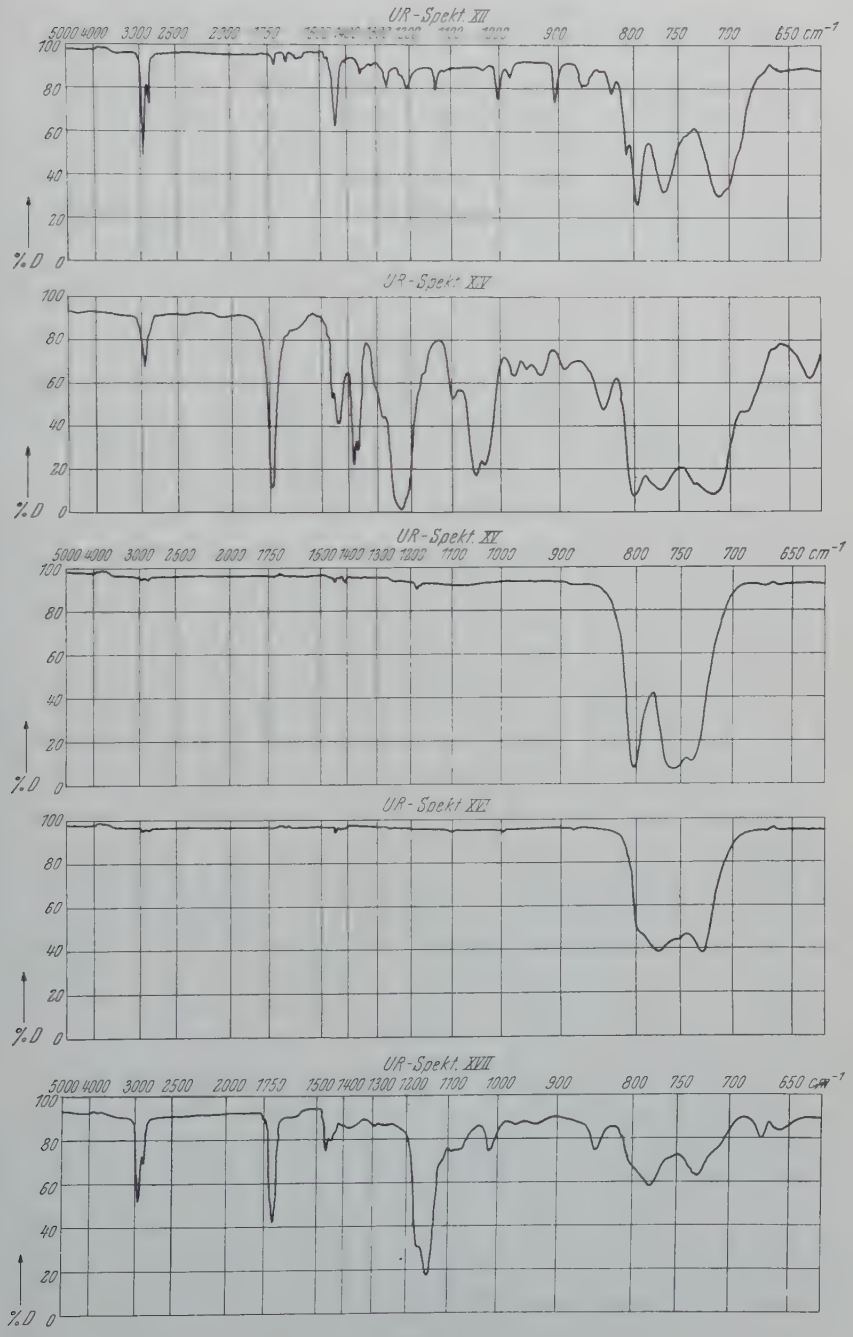

UR-Spekt. XIII
UR-Spekt. XIV
UR-Spekt. XV
UR-Spekt. XVI
UR-Spekt. XVII
5000 4000 3000 2500 2000 1750 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 750 700 650 cm⁻¹
100
80
60
40
20
0
%D

Abb. 4—8

Anlagerungsprodukt von TMS an Allylacetat bei 839 K, 1030 und 1050 K, 1228 K und 1727 K. Hier liegt mit Sicherheit eine Acetat-Gruppe (Ester) vor, der man einige dieser Banden mit großer Wahrscheinlichkeit zuordnen wird dürfen. Die spektroskopischen Befunde stehen hier zunächst mit den chemischen und analytischen Ergebnissen in einem gewissen Widerspruch, der erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden kann. Es erscheint daher vorderhand nicht möglich, nähere Aussagen über die Struktur der Verseifungsprodukte zu machen*.

Experimenteller Teil

a) 58 g n-Hexen-(1) und 128 g (TMS) (je 0,7 Mol) wurden in einer Apparatur aus Uviolglas 10 Stdn. mit einer UV-Lampe bestrahlt. Danach wurden die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte abdestilliert und der Rückstand bei 0,11 mm überdestilliert; zwischen 81—86° gehen 148 g eines gelben Öles (79,5% d. Th.) über; $n_D^{20} = 1{,}5220$, $d_4^{20} = 1{,}3551$.

$C_7H_{12}Cl_4S$. Ber. S 11,88, Cl 52,52. Gef. S 11,93, Cl 52,81.

b) 72 g n-Octen-(1) und 120 g (TMS) (je 0,65 Mol) wurden wie oben 10 Stdn. bestrahlt und aufgearbeitet.

Bei 0,10 mm wurden 126 g (66% d. Th.) eines gelben Öles gewonnen, die zwischen 113° und 117° destillierten; $n_D^{20} = 1{,}5176$, $d_4^{20} = 1{,}2998$.

$C_9H_{16}Cl_4S$. Ber. S 10,76, Cl 47,65. Gef. S 10,81, Cl 47,72.

c) 20,5 g Cyclohexen und 46,5 g (TMS) (je 0,25 Mol) wurden in einer Apparatur aus Uviolglas mit eingeschmolzenem Gaseinleitungsrohr und eingeschliffenem Rückflußkühler mit einer UV-Lampe bestrahlt, welche sich der Mündung des Gaseinleitungsrohres unmittelbar gegenüber befand.

Während der Bestrahlungsdauer wurde einerseits handelsüblicher Stickstoff, andererseits katalytisch gereinigter Stickstoff (nach *M. Schütze*[8]) oder NO durch den Kolben geleitet.

NO wurde durch Zutropfen von H_2SO_4 zu einer Lösung von $NaNO_2$ und KJ gewonnen, mit konz. H_2SO_4 und 50proz. NaOH gewaschen und durch eine auf —78° gehaltene Kühlfalle geleitet.

Die gebildete Anlagerungsverbindung wurde nach dem Abdestillieren der nicht umgesetzten Reaktionspartner bei 0,3 mm und 106—110° überdestilliert; $n_D^{20} = 1{,}5539$, $d_4^{20} = 1{,}4550$.

$C_7H_{10}Cl_4S$. Ber. S 11,86, Cl 52,99. Gef. S 12,40, Cl 53,52.

Die Versuchsergebnisse sind der folgenden Tab. 2 zu entnehmen.

d) 100 g Allylacetat und 186 g (TMS) (je 1 Mol) wurden wie unter a) 8 Stdn. bestrahlt, danach die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte abdestil-

---

* Wir danken der Zolltechnischen Untersuchungsanstalt, Vorstand Hofrat Dipl. Ing. *F. Sachs*, für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung des Infrarotspektrografen, Beckman IR 5.

[8] *M. Schütze*, Angew. Chem. **70**, 697 (1958).

liert und der Rückstand bei 0,1 mm Hg destilliert. Zwischen 106—113° wurden 101 g (35,4% d. Th.) eines schwach gelblichen Öles erhalten.

$C_6H_8Cl_4O_2S$. Ber. S 11,21, Cl 49,59. Gef. S 11,6, Cl 50,1.

Wurden je 0,5 Mol Allylacetat und (TMS) ohne Bestrahlung 50 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt, entstanden 48 g (33,6% d. Th.) an Anlagerungsprodukt[9].

e) 38,5 g Allylchlorid und 93 g (TMS) (je 0,5 Mol) wurden wie oben 8 Stdn. bestrahlt und die überschüssigen Ausgangsprodukte abdestilliert. Bei 0,1 mm destillierten dann 76,5 g (58,5% d. Th.) eines Öles bei 77—81° C; $n_D^{20} = 1{,}5569$, $d_4^{20} = 1{,}6048$.

$C_4H_5Cl_5S$. Ber. S 12,22, Cl 67,56. Gef. S 12,40, Cl 67,61.

Tabelle 2. Versuche mit Cyclohexen

Nr.	TMS in g (Mol)	Cyclohexen in g (Mol)	Bestrahlungsdauer. Stdn.	Schutzgas	Ausb. in g (% d. Th.)	Abfall der Ausb. in g	Abfall des Umsatzes in %
1	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	3	katalyt. ger. N_2	38,5 (57,8)	0,0	0,0
2	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	6	katalyt. ger. N_2	39,5 (58,9)	0,0	0,0
3	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	3	handelsübl. N_2	30,5 (45,5)	8,0	20,8
4	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	6	handelsübl. N_2	35,0 (52,2)	4,5	11,4
5	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	3	NO	16,1 (24,0)	22,4	58,2
6	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	6	NO	28,2 (42,1)	11,3	28,7

f) 16,4 g Cyclohexen und 43,6 g Trichlormethyl-sulfonylchlorid (je 0,2 Mol) wurden wie oben 7 Stdn. mit einer UV-Lampe bestrahlt. Trotz Durchleitens eines schwachen Stickstoffstromes durch die Apparatur tritt teilweise Verharzung ein. Nach üblicher Aufarbeitung destillierten bei 10 mm Hg und 118—120° C 22,5 g eines farblosen Öles (52,3% d. Th.).

$C_7H_{10}Cl_4$. Ber. Cl 60,10. Gef. Cl 60,6.

g) Trichlorthioanisol wurde durch Chlorieren von Thioanisol hergestellt[10].

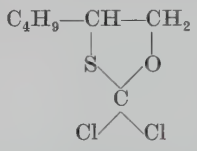
h) Verseifung des Anlagerungsproduktes von (TMS) an n-Hexen-(1).

0,2 Mol d. s. 27 g der genannten Verbindung wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, und tropfenweise eine Lösung von 0,6 Mol (34 g) KOH in 80 ccm Wasser innerhalb von 2 Stdn. zugegeben und noch 1 Stde. weiter erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches ergaben sich 2 Schichten, von denen die nichtwäßrige abgehoben wurde. Die wäßrige Schicht wird ausgeäthert, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rück-

[9] Standard Oil Devel. Co., US-Patent 2 553 772 (1951).

[10] *H. Böhme* und *H. J. Gran*, Ann. Chem. **581**, 133 (1933).

stand bei 0,2 mm destilliert. Zwischen 96 und 110° C gehen 23,7 g eines gelben Öles über. Unter der Annahme untenstehender Strukturformel



sind dies 55,4% d. Th.

$C_7H_{12}Cl_2OS$ Ber. C 39,08, H 5,62, Cl 32,96, S 14,9, MG 215,14
Gef. C 38,55, H 5,53, Cl 32,82, S 15,1, MG 213,5.

i) Verseifung des Anlagerungsproduktes von (TMS) an Allylchlorid. 0,2 Mol (52,6 g) der obigen Verbindung wurden analog h) behandelt und aufgearbeitet. Die Destillation ergab bei 0,05 mm zwischen 69—72° C 9 g eines intensiv riechenden gelben Öles. Nähere Daten wurden nicht bestimmt.

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 5. Mitt.:[1]

1- und 2-tert.-Butylcyclopentadien

Von

R. Riemschneider, A. Reisch und **H. Horak**[2]

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

*(Eingegangen am 19. Dezember 1959)**

Ein vorwiegend als 1-Isomeres reagierendes tert.-Butylcyclopentadienpräparat läßt sich durch Umsetzung von tert.-Butylchlorid mit Cyclopentadien-Magnesiumhalogenid bei 0° und Aufarbeitung bei Temperaturen unter 25° gewinnen. Das früher beschriebene[3] tert.-Butylcyclopentadien ist ein Isomerengemisch, in dem 1- und 2-Substitutionsprodukt nachgewiesen werden konnten.

Das aus der Grignardverbindung des Cyclopentadiens und tert.-Butylchlorid synthetisierte tert.-Butylcyclopentadien lieferte bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid ein bei 74° schmelzendes Addukt[3], das wir inzwischen durch Behandlung mit Sodalösung und fraktionierte Ausfällung mit sehr verdünnter HCl in zwei isomere Adduktsäuren überführen konnten. Dieser Versuch zeigt, daß das zur Herstellung des genannten Adduktes verwendete tert.-Butylcyclopentadien wie ein Isomerengemisch reagiert. Aus einem tert.-Butylcyclopentadien-Präparat, das nicht nur bei 0° hergestellt, sondern — im Gegensatz zu früher[3] — auch bei der Aufarbeitung unter 25° gehalten und unter Eiskühlung sofort nach seiner Isolierung mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt worden ist, resultiert dagegen ein Addukt vom Schmp. 89°, aus dem durch Sodabehandlung nur die eine der oben erwähnten isomeren Adduktsäuren, und zwar die bei 165° schmelzende, erhalten werden konnte.

---

* Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Abhandlung erst im Oktoberheft 1960.

[1] 4. Mitt., Mh. Chem. **90**, 573 (1959).

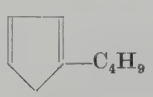
[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 568 (1959).

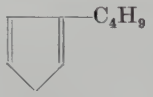
Wird das unter den zuletzt genannten milden Versuchsbedingungen isolierte tert.-Butylcyclopentadien vor seiner Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, entsteht wiederum ein um 74° schmelzendes Addukt (Isomerengemisch). Ebenso erhielten wir aus tert. Butylbromid und Cyclopentadien-Na in siedendem Tetrahydrofuran ein tert.-Butylcyclopentadien-Präparat, das mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt vom Schmp. ~73° (Isomerengemisch) lieferte.

Die Versuche der Umsetzung von tert. Butylchlorid mit der Grignard-Verbindung des Cyclopentadiens in der Kälte lassen sich so deuten, daß zunächst ein einheitliches tert.-Butylcyclopentadien, und zwar das 1-Isomere, gebildet wird, das sich in der Wärme isomerisiert. Nach Orientierungsversuchen reichen 40—50 Min. Erhitzen auf 80—100° aus, um eine weitgehende Isomerisierung zu erreichen.

Wie die folgenden Versuche beweisen, bildet sich aus der Grignardverbindung des Cyclopentadiens und tert.-Butylchlorid zunächst 1-tert.-Butylcyclopentadien (I); in dem in Mitt. 3[3] beschriebenen tert.-Butylcyclopentadien-Präparat lassen sich 1- und 2-Substitutionsprodukt



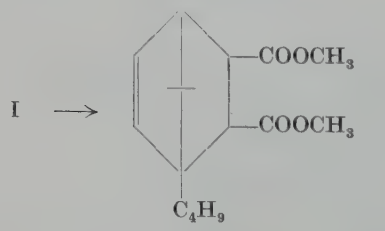
I



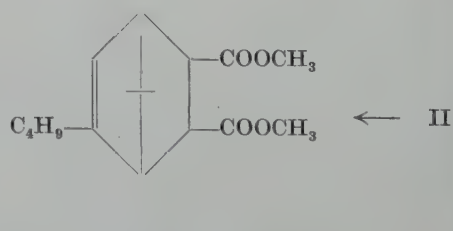
II

(I und II) nachweisen. Das aus tert.-Butylbromid und Cyclopentadien-Na hergestellte tert.-Butylcyclopentadien stellt ebenfalls ein Isomerengemisch dar:

Ein Vergleich der IR-Spektren[4] der aus den verschiedenen tert.-Butylcyclopentadien-Präparaten erhaltenen Adduktsäure vom Schmp. 165° bzw. ihres Dimethylesters bestätigt zunächst ihre Identität. Dem IR-Spektrum des Esters läßt sich ferner entnehmen, daß die Doppelbindung unsubstituiert ist (= III, entsprechend I) — im Gegensatz zum Dimethylester IV der isomeren höherschmelzenden Adduktsäure, die in einigen Fällen zusammen mit der Säure vom Schmp. 165° isoliert werden konnte: Dimethylester IV, entsprechend II.



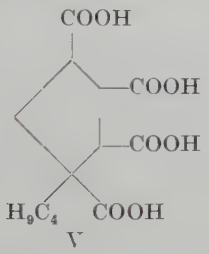
III



IV

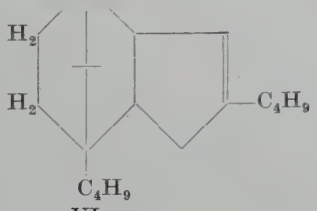
[4] Über die IR-Spektren der hier beschriebenen und analoger alkylsubstituierter Addukte soll an anderer Stelle zusammenfassend berichtet werden.

Permanganatoxydationen der bei 165° schmelzenden Adduktsäure in soda- und dann in natronalkalischer Lösung führen über ein Oxydationsprodukt der Summenformel $C_{13}H_{16}O_6$ zu einem Derivat der tert.-Butylcyclopentantetracarbonsäure (V), und zwar einem Monoanhydrid. Die Anwesenheit einer tert. Butylgruppe im Oxydationsprodukt beweist, daß die tert.-Butylgruppe nicht an der Doppelbindung des der Oxydation unterworfenen Adduktes steht, d. h. nicht in 2-Stellung des Cyclopentadienringes; V bzw. V-Derivate können aus I entsprechenden III-Addukten oder auch aus Addukten, die in der Brücke substituiert sind, entstehen, nicht aber aus Addukten vom Typ IV. Für die Abwesenheit der tert.-

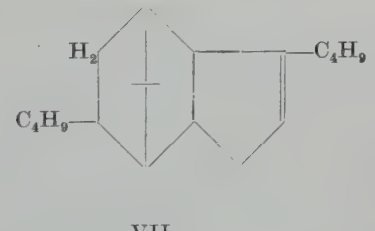


V

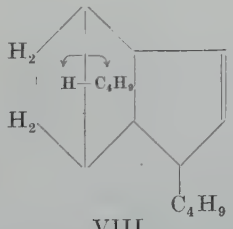
Butylgruppe in der Brücke der synthetisierten Addukte (entsprechend einem 5-tert.-Butylcyclopentadien) sprechen die IR-Spektren[4] unserer Di-tert.-butyl-dihydrodicyclopentadien-Präparate: In jedem Fall erhielten wir unter 25° schmelzende Dihydroderivate, wiedergegeben z. B. durch Formel VI (entsprechend I) bzw. VII (entsprechend II)[5] mit einem Substituenten an der noch vorhandenen Doppelbindung, nicht aber VIII-Isomere.



VI



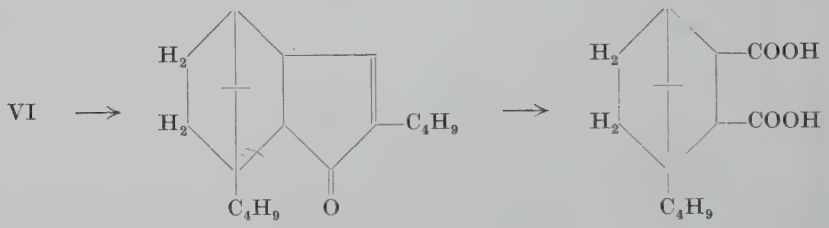
VII



VIII

[5] Zu berücksichtigen sind zwei weitere an der Doppelbindung substituierte Stellungsisomere, da I und II miteinander reagieren können.

Als ein weiterer experimenteller Beweis gegen das Vorliegen von VIII-Isomeren in einem aus I synthetisierten Di-tert.-butyl-dihydrodicyclopentadien-Präparat vom Schmp. 22° läßt sich die Überführung der zuletzt genannten Verbindung in ein Keton anführen, dessen Entstehung die durch eine benachbarte Doppelbindung aktivierte unsubstituierte 3-Stellung (entsprechend VI) voraussetzt. Die Oxydation des aus I synthetisierten Di-tert.-butyl-dihydrodicyclopentadiens (vorwiegend VI) zum Keton IX erfolgte stufenweise. — Die aus IX durch Permanganat-



IX X

oxydation erhaltene Dicarbonsäure X erwies sich als identisch mit dem Hydrierungsprodukt der (III entsprechenden) Adduktsäure vom Schmp. 165°. Damit ist eine weitere konstitutionelle Beziehung zwischen I, III, III-Derivaten und VI hergestellt. Sämtliche Addukte gehören der endo-Reihe an.

Diese Versuche schließen zwar die Anwesenheit des 5-Isomeren in den untersuchten „isomerisierten" tert.-Butylcyclopentadien-Präparaten nicht völlig aus; jedoch dürfte 5-tert.-Butylcyclopentadien — wenn überhaupt — nur in geringer Menge darin vorhanden sein.

Die im Exper. Teil der 3. Mitt. dieser Reihe beschriebenen[3] Addukte sind als x-tert.-Butyl-Verbindungen formuliert worden. Auf Grund vorstehender Untersuchungen gilt für x: 3 und 4 beim Maleinsäureanhydrid-addukt, 1 und 2 beim Hexachlorcyclopentadien-addukt, 5 und 6 im Benzochinon-addukt. Ein aus tert.-Butylcyclopentadien und Chinon im Verhältnis 2:1 erhältliches Addukt ist im Exper. Teil dieser Arbeit beschrieben.

Durch Umsetzung der Grignardverbindung des Cyclopentadiens mit anderen geeigneten Alkylhalogeniden und Dialkylsulfaten unter möglichst milden Versuchsbedingungen und entsprechender Aufarbeitung unter 25—30° lassen sich weitere vorwiegend 1-substituierte Cyclopentadiene erhalten:

Das aus Cyclopentadien-Magnesiumbromid und Diäthylsulfat (Molverhältnis 1:2) synthetisierte Präparat vom $Sdp._{40}$ 25—27° lieferte ein bei 65° schmelzendes Maleinsäureanhydrid-addukt. Die zugehörige Säure schmilzt bei 131—132°.

Das aus Cyclopentadien-Magnesiumbromid und Allylbromid (Molverhältnis 1:1) synthetisierte Allyl-substitutionsprodukt vom Sdp.$_{13}$ 24—26° ließ sich in ein bei 58° schmelzendes Maleinsäureanhydrid-addukt und die zugehörige Säure vom Schmp. 122° überführen. Die Ausbeuten an 1-Substitutionsprodukt lagen in beiden Fällen um 50%.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei an dieser Stelle für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen bestens gedankt.

Experimenteller Teil[6]

1-tert.-Butylcyclopentadien (I): Zu 18 g Mg-Spänen wird eine Lösung aus 90 g Äthylbromid in 300 ccm absol. Äther unter Rühren so hinzugetropft, daß der Kolbeninhalt in gelindem Sieden bleibt. Nach 1stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad werden innerhalb 1 Stde. bei Raumtemp. 45 g frisch destilliertes Cyclopentadien hinzugegeben. Danach wird unter Rühren solange gekocht (6 Stdn.), bis kein Äthan mehr entweicht. Zu der etwas trüben Lösung werden nun innerhalb 1 Stde. unter Eiswasser-Kühlung 76,5 g tert. Butylchlorid hinzugetropft und anschließend, ebenfalls unter Kühlung, 6 Stdn. gerührt. Es fällt ein heller Niederschlag aus, der sich über Nacht zu einem dicken Brei verfestigt. Das Reaktionsprodukt wird in NH_4Cl-haltiges Eiswasser eingerührt und in Äther aufgenommen, die äther. Lösung neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther vorsichtig im Vak. (etwa 100 mm) abgezogen. Die Destillation des Rückstandes erfolgte bei 5—8 mm: 9 g Vorlauf bis 21°, 19 g Hauptlauf bei 21—26°, 8 g Rückstand. Kühler und Vorlage wurden mit Methanol-Trockeneis beschickt. Der nochmals mit Na_2SO_4 getrocknete Hauptlauf enthält vorwiegend 1-tert.-Butylcyclopentadien (I).

3-tert.-Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid: Zu einer Lösung von 3,1 g Maleinsäureanhydrid in 60 ccm absol. Äther werden unter Kühlung mit Methanol-Trockeneis 4 g frisch hergestelltes I tropfenweise hinzugegeben und in der Kälte stehengelassen. Es fallen farblose Kristalle aus, die sich jedoch bei Zimmertemperatur wieder lösen. Beim Abziehen des Äthers im Vak. resultieren 7 g vom Schmp. 87—88°.

Nach Umkristallisieren aus Ligroin zeigte das in kleinen Nadeln kristallisierende Produkt einen Schmp. von 89°.

$C_{13}H_{16}O_3$ (220,3). Ber. C 70,89, H 7,32. Gef. C 70,85, H 7,41.

Die daraus durch Sodabehandlung und Ausfällen mit HCl erhaltene *3-tert.-Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure* schmilzt nach häufigem Umkristallisieren aus Wasser bei 165°.

$C_{13}H_{18}O_4$ (238,3). Ber. C 65,53, H 7,61. Gef. C 65,62, H 7,69.

Ihr *Dimethylester* III schmilzt bei 75°.

$C_{15}H_{22}O_4$ (266,34). Ber. C 67,65, H 8,32. Gef. C 67,69, H 8,39.

4-tert.-Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure vom Schmp. 171° läßt sich in entsprechender Weise durch Sodabehandlung außer dem 3-Iso-

[6] Vgl. auch Exper. Teil, l. c. Fußnote 3.

meren durch fraktionierte Fällung und Umkristallisation aus dem bei 74° schmelzenden Addukt, das in Mitt. 3 dieser Reihe[3] beschrieben ist, erhalten, oder auch aus I, das vor der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid unter Rückfluß erhitzt wurde.

$C_{13}H_{18}O_4$ (238,3). Ber. C 65,53, H 7,61. Gef. C 65,59, H 7,72.

Permanganatoxydation der 3-tert.-Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure: Das durch Permanganatoxydation von 7 g der genannten Adduktsäure in 8proz. Sodalösung bei 2 –3° erhaltene Produkt $C_{13}H_{16}O_6$ vom Schmp. 220 –224° wird in 2proz. NaOH bei 40° mit $KMnO_4$ weiteroxydiert, wobei ein Monoanhydrid von V vom Schmp. 217 –219° erhalten wird.

$C_{13}H_{16}O_7$ (284,2). Ber. C 54,92, H 5,66. Gef. C 54,89, H 5,76.

Oxydation des Di-tert.-butyl-dihydrodicyclopentadiens vom Schmp. 22° (vorwiegend VI): Das durch 14stdg. SeO_2-Oxydation von 7,5 g VI in 75 ccm Essigsäureanhydrid bei 30—35° nach üblicher Aufarbeitung erhaltene rote Öl, 3-Acetoxy-VI, liefert bei der Verseifung mit starkem alkohol. Alkali 5 g 3-Hydroxy-VI. Dieser Alkohol wird bei 15 –20° mit CrO_3-Eisessig behandelt. Aus dem entstandenen Oxydationsprodukt läßt sich neben $C_{18}H_{28}O_2$-Isomeren das Keton IX vom Schmp. 79—80° isolieren.

IX = $C_{18}H_{28}O$ (260,4). Ber. C 83,03, H 10,84.
Gef. C 83,04, H 10,99.

Zur weiteren Charakterisierung wird IX in Aceton bei 40° mit Permanganat oxydiert, wobei die bei 157° schmelzende Dicarbonsäure X resultiert, die wir auch durch katalyt. Hydrierung der 3-tert.-Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure vom Schmp. 165° erhalten haben.

$C_{13}H_{20}O_4$ (240,3). Ber. C 64,98, H 8,39. Gef. C 65,06, H 8,55.

Di-tert.-butyl-1,4;5,8-bis-methylen-1,4,5,8,11,12,13,14-oktahydro-anthrachinon: In Ergänzung früherer Untersuchungen wurde das in Mitt. 3 beschriebene[3] tert.-Butylcyclopentadienpräparat auch im Molverhältnis 2:1 mit Chinon umgesetzt: 3,6 g (0,030 Mol) tert.-Butylcyclopentadien wurden mit 1,6 g (0,015 Mol) p-Chinon in 10 ccm Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Alkohol angerieben, abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. Die Substanz bildete fettig glänzende und farblose, hexagonale Schuppen und schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 186—188°.

$C_{24}H_{32}O_2$ (352,52). Ber. C 81,77, H 9,15. Gef. C 81,70, H 9,20.

Phenylazid-Addukt des Di-tert.-butyldicyclopentadiens vom Schmp. 69° (aus Mitt. 3): 2,4 g (0,01 Mol) Di-tert.-butyldicyclopentadien vom Schmp. 69° wurden mit 6 g (0,05 Mol) Phenylazid 7 Tage zeitweilig auf 50° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde im Vak. vom überschüssigen Phenylazid befreit, mit Alkohol zur Kristallisation gebracht, abgesaugt und mit Alkohol gut gewaschen: 2,3 g. Nach dem Aufkochen mit Kohle und mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Dihydrotriazolderivat bei 161—163° unter Blasenbildung.

$C_{24}H_{33}N_3$ (363,54). Ber. N 11,56. Gef. N 11,80.

tert.-Butylcyclopentadien (Isomerengemisch)[7,8]: Zu einer zum schwachen Sieden erhitzten Lösung von 70 g tert.-Butylbromid in 60 ccm Tetrahydrofuran wird unter Rühren im Stickstoffstrom (99,9% N) im Verlauf einiger Stdn. eine äquimolare Lösung von Cyclopentadien-Na in Tetrahydrofuran (THF) hinzugetropft. NaBr-Abscheidung. Nach Versetzen mit viel Wasser wird ausgeäthert und der Äther mit reichlich Wasser ausgewaschen. Das getrocknete und vom Äther befreite Reaktionsprodukt geht im Vak. von 28 mm zwischen 47—48°[3] über. Ausb. 48% d. Th.

Zur Herstellung der Lösung von Cyclopentadien-Na in absolut trockenem THF werden 12,5 g Na in siedendem Benzol/Toluol suspendiert und nach Abdekantieren mit ca. 150 ccm reinstem THF versetzt. Dann wird unter Rühren und Kühlung im Stickstoffstrom langsam frisch durch Depolymerisation hergestelltes Cyclopentadien (35 g) eingetropft, wobei unter H_2-Entwicklung das Na in Lösung geht (klare rötliche Lösung).

---

[7] Zur Methodik vgl. auch 4. und 8. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **90**, 573 (1959); **91**, 824 (1960).

[8] Anmerkung bei der Korrektur: *H. Dohm* hat in seiner Dissertation (Marburg 1958) ebenfalls Umsetzungen von Alkylhalogeniden mit Cyclopentadien-Na in THF beschrieben.

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 6. Mitt.:[1]

C_2-substituierte Cyclopentadiene

Von

R. Riemschneider, E. Reichelt und **E.-B. Grabitz**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2]

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. April 1960)

Aus Cyclopentadienmagnesiumbromid und Diäthylsulfat läßt sich unter milden Versuchsbedingungen ein Äthylcyclopentadienpräparat (I a) herstellen, das — im Gegensatz zu I-Präparaten anderer Herkunft[3] — verhältnismäßig einheitlich reagiert. Das aus I a synthetisierte Maleinsäureanhydridaddukt erwies sich als 3-Äthyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid (II a).

Die Konstitution der aus Cyclopentadien-Na und 1,2-Dibromäthan synthetisierten Kohlenwasserstoffe $(C_7H_8)_n$ konnte weiter gestützt werden: Monomeres und Dimeres des 5,5′-disubstituierten Cyclopentadiens Spiro[4,2]-heptadien-(2,4) (III a). Sowohl aus I als auch aus III a läßt sich 1,1′-Diäthyl-ferrocen erhalten.

Bei der Umsetzung der Grignardverbindung des Cyclopentadiens mit Diäthylsulfat bei 0° (Methode III)[4] und entsprechend milder Aufarbeitung erhielten wir ein verhältnismäßig einheitlich reagierendes Äthylcyclopentadien-(1 a)-Präparat, das mit Maleinsäureanhydrid in Äther nicht wie die aus Cyclopentadien-Kalium und -Natrium und Äthylbromid (in siedendem Benzol, flüssigem NH_3 oder Tetrahydrofuran) synthetisierten[3] I-Präparate ein öliges, sondern ein festes Addukt vom Schmp. 66°

[1] 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 805 (1960); 8. Mitt., Mh. Chem. **91**, 824 (1960).

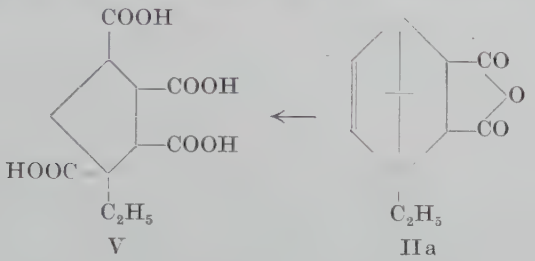
[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] 2. Mitt., Mh. Chem. **89**, 748 (1958); Methode I und II. Zur Methode IV vgl. 4. Mitt., Mh. Chem. **90**, 573 (1959) und l. c. Fußnote 1.

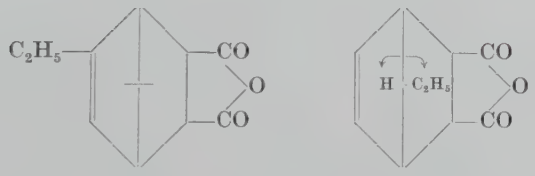
[4] 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 568 (1959): Methode III. Vgl. auch l. c. Fußnote 1.

lieferte. Die Verhältnisse sind etwa mit denen für das tert.-Butylcyclopentadien vergleichbar, dessen Maleinsäureanhydrid-addukte mit zunehmendem Isomerengehalt tiefer schmelzen[1].

Für das I a-Maleinsäureanhydrid-addukt vom Schmp. 66° stehen die Formeln II a—c zur Diskussion. Von diesen läßt sich II b sofort aus-

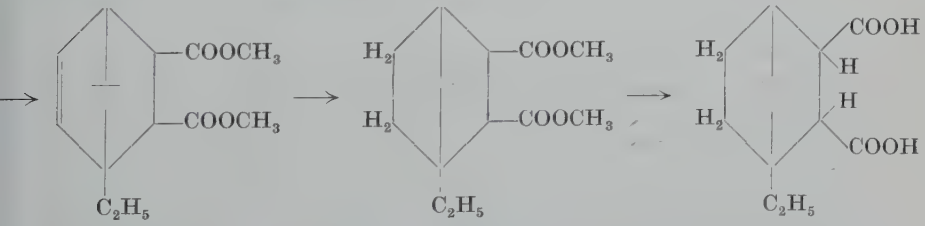


V IIa



IIb IIc

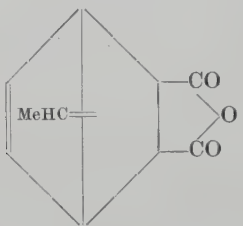
scheiden, da Ozonisation und Persäurebehandlung zu einer äthylsubstituierten Cyclopentadientetracarbonsäure (V) führen. Zwischen II a und II c kann auf Grund folgender Versuche zugunsten II a entschieden werden: Das Hydrierungsprodukt VII des aus dem I a-Maleinsäureanhydrid-addukt erhaltenen Dimethylesters VI liefert bei Natriumalkoholatbehandlung eine trans-Säure VIII, die nicht identisch ist mit den beiden isomeren (II c entsprechenden) trans-Säuren X a und X b, die eine Äthylgruppe in der Brücke tragen. Die beiden zuletzt genannten Säuren wurden analog II a → VIII aus dem Hydrierungsprodukt des Methylfulven-Maleinsäureanhydrid-adduktes IX hergestellt.



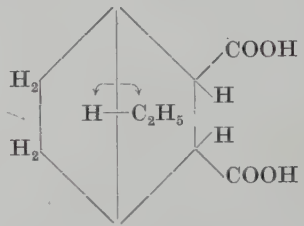
VI VII VIII

IR-spektroskopische Untersuchungen[1] sprechen für II a und gegen II b: Die Doppelbindung in VI ist unsubstituiert (II c bereits ausgeschieden).

I a läßt sich über die Grignardverbindung leicht in 1,1′-Diäthylferrocen (XI) überführen. XI haben wir auch durch Überleiten von I-Präparaten über erhitztes Eisenoxalat erhalten[5].

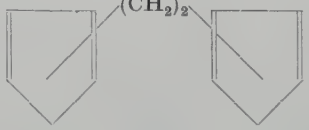


IX (Me = CH_3)

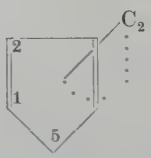


Xa, b

Versuche, das noch unbekannte Bis-cyclopentadienyl-äthan der Formel XII aus Cyclopentadienmetallverbindungen und 1,2-Dibromäthan zu synthetisieren, führten zu einem Reaktionsprodukt, aus dem zwei reine Verbindungen isoliert werden konnten: Ein bei 112—115° siedendes C_2-substituiertes Cyclopentadien vom Typ XIII und sein Dimeres vom Schmp. 45—48°.



XII

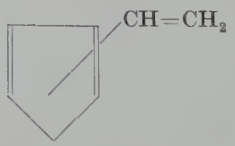


XIII

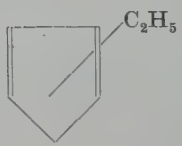
Die Zugehörigkeit des Monomeren zum Typ XIII ergibt sich (außer aus seiner Dimerierungstendenz) aus der Tatsache, daß es analog anderen Cyclopentadiensubstitutionsprodukten[6] mit Hexachlorcyclopentadien unter Bildung eines Cl_6-Adduktes (XIV) und Cl_{12}-Adduktes (XV) reagiert. Daß die beiden isolierten Verbindungen im Verhältnis von Monomerem zu Dimerem zueinander stehen, läßt sich experimentell auch dadurch beweisen, daß das bei 45—48° schmelzende Dimere mit Hexachlorcyclopentadien wie das Monomere unter Bildung des Cl_6-Adduktes XIV reagiert.

Im einzelnen waren für das Monomere die Strukturen III a, b und I zu diskutieren:

IIIa



IIIb

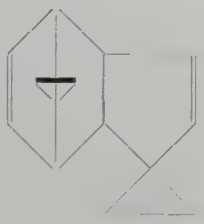


I

[5] Dtsch. Bundes Pat. Anm. R 20398 IV b/12 o. Vgl. auch Z. Naturforschung **14 b**, 811 (1959) und 2. Mitt. dieser Reihe, l. c. Fußnote 3.

[6] Mh. Chem. **91**, 22 (1960); **89**, 748 (1958); **83**, 802 (1952).

Die Nichtidentität mit I ergibt sich schon aus dem Vergleich mit den physikalischen Eigenschaften von I-Präparaten verschiedener Provenienz. I-Dimere sind flüssig: Tab. 1. Der negative Ausfall der Fulvenreaktion steht im Einklang mit Struktur III a und spricht ebenso wie die Untersuchungen über die Molrefraktion und das Molvolumen gegen III b und I. Permanganatoxydation von III a führt zur Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure vom Schmp. 136°. IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen das Vorhandensein des Cyclopropanringes in den aus III a erhältlichen Addukten IV, XIV und XV, und zwar weisen alle die Bande um 9,75 μ (1026 cm^{-1}) auf, die bisher bei vielen spektroskopisch untersuchten Cyclopropanderivaten nachgewiesen werden konnte[7], weiterhin zeigen die Addukte übereinstimmend die Bande um 10,9 μ (917 cm^{-1}). Die nach *S. E. Wiberley* und *S. C. Bunce*[7c] für den Cyclopropanring charakteristischen Absorptionen bei 3,23 μ (3096 cm^{-1}) und 3,32 μ (3012 cm^{-1}) sind in XIV und XV nicht nachzuweisen, dagegen zeigt IV drei Banden im Bereich von 2875 bis 3050 cm^{-1} (Abb. 1). Damit ist das Monomere als ein 5,5-disubstituiertes Cyclopentadien, und zwar als Spiro[4,2]-heptadien-(2,4)[8,9] identifiziert, das Dimere vom Schmp. 45—48° als das zweimal den Cyclopropanring enthaltende Dicyclopentadienderivat der Formel IV.



IV

Die oben zur Charakterisierung von III a (und IV) als Cyclopentadien-

[7] Literatur zur IR-Spektroskopie von Cyclopropanderivaten: a) *H. I. Linett*, J. Chem. Phys. **6**, 692 (1938); b) *J. M. Derfer, E. E. Pickett* und *C. E. Boord*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2482 (1949); c) *S. E. Wiberley* und *S. C. Bunce*, Anal. Chem. **24**, 623 (1952); d) *F. J. Piehl* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5023 (1953); e) *R. Criegee* und *A. Rimmelin*, Chem. Ber. **90**, 416 (1957); f) *R. Riemschneider* und *H. Lange*, Z. Naturforsch. **14 b**, 820 (1959).

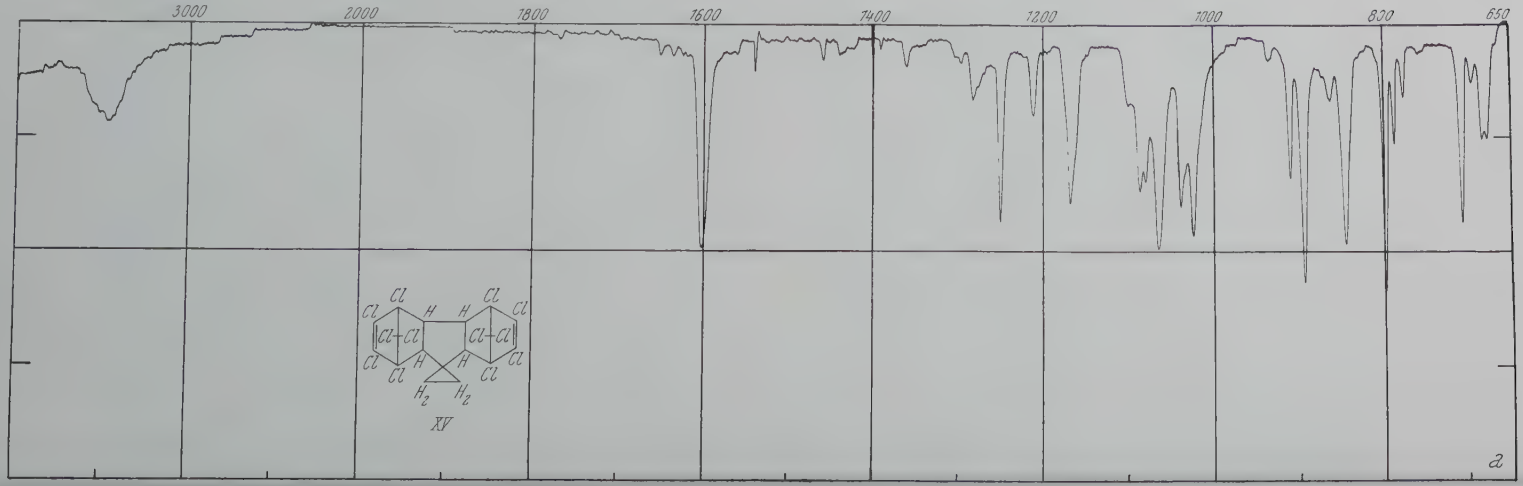
[8] Eine ungenaue, aber anschauliche Bezeichnung für III a ist „Äthylencyclopentadien"; in Mh. Chem. **91**, 24 (1960) [vgl. aber dazu die Berichtigung am Ende dieses Heftes] sowie in der in Fußnote 10 zitierten Arbeit ist die Verbindung als Cyclopropyl-cyclopentadien bezeichnet.

[9] Vgl. auch *R. J. Lewina, N. N. Mesenzowa* und *O. W. Lebedew*, J. allgem. Chem. **25**, 1097 und Ber. Akad. Wiss. UdSSR **89**, 697 (1956), Ref. Chem. Abstr. **50**, 3257.

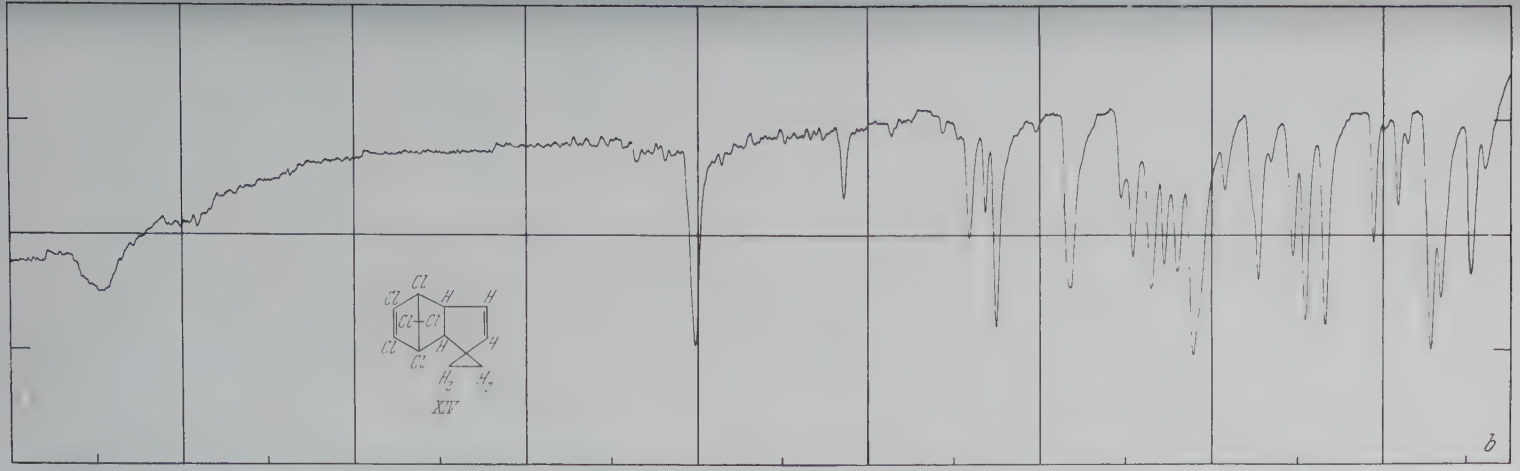
Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der isolierten* C_2-substituierten Cyclopentadiene und ihrer Dimeren

Cyclopentadien-Substitutionsprodukt	Mol.-Gew.	Sdp. °C (mm)	Schmp. °C	n_D^{20}	d_4^{22}	R_M ber.	R_M gef.
Äthylcyclopentadien Ia	94,15	98—101[3] 25—27 (40)	—	1,459	0,818	31,39	31,37
Diäthyldicyclopentadien (I-Dimeres)	188,30	73—78 (0,6)	—	1,500	0,941	59,32	58,88
Spiro[4,2]-heptadien-(2,4) IIIa	92,13	112—115** (760) 26—28 (14)	—	1,497	0,909***	29,89†	29,67
IIIa-Dimeres (IV)	184,27	65- 68 (0,8)	45 48	1,526	0,997***	56,32	56,69

* Frisch hergestellt.
** Niedrigere Siedepunkte werden gefunden, wenn sehr langsam destilliert und mit einer gut wirkenden Kolonne gearbeitet wird; vgl. l. c. Fußnote 8.
*** d_4^{22}
† R_M berechnet für Vinylcyclopentadien (IIIb): 30,93.



XV



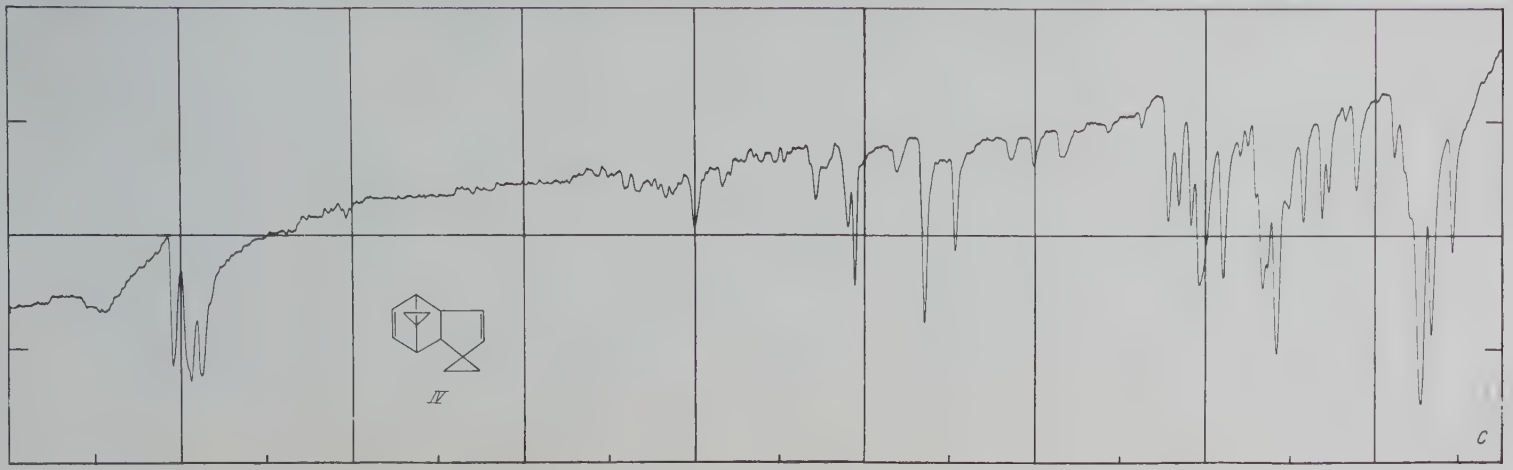
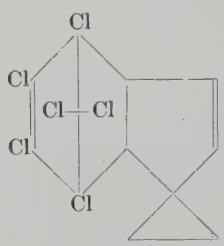
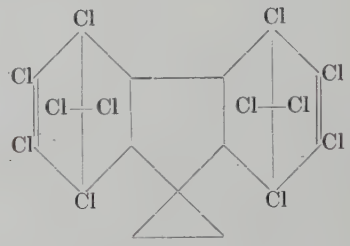


Abb. 1

substitutionsprodukte synthetisierten Addukte $C_{12}H_8Cl_6$ (XIV) und $C_{17}H_8Cl_{12}$ (XV) sind wie folgt zu formulieren:



XIV[10]



XV

Aus dem Umsetzungsprodukt der Natriumverbindung von III a mit Eisenchlorid in Tetrahydrofuran läßt sich 1,1'-Diäthylferrocen (XI) isolieren, das nach Siedepunkt und Brechungsindex mit den aus I synthetisierten XI-Präparaten identisch ist. III a reagiert demnach mit Na unter Aufspaltung des Cyclopropanringes.

Experimenteller Teil

Äthylcyclopentadien (I a = vorwiegend 1-Isomeres):

Zu 12 g (0,5 Mol) Mg-Spänen in absol. Äther wird eine Lösung von 60 g (0,55 Mol) Äthylbromid in 200 ml absol. Äther unter trockenem Stickstoff und Rühren so hinzugetropft, daß der Kolbeninhalt in schwachem Sieden bleibt. Nach ca. 1stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad ist alles Mg gelöst. Die Lösung wird wiederum im Verlauf von ca. 1 Stde. bei Zimmertemp. mit 30 g (0,45 Mol) frisch destill. Cyclopentadien versetzt und anschließend ca. 9 Stdn. unter kräftigem Rühren gekocht, wobei sich ein helles, leicht grünliches Kristallisat absetzt. Am nächsten Tag werden dann unter guter Eiskühlung langsam 85 g (0,55 Mol) Diäthylsulfat zugetropft. Unter weiterem starken Rühren bei Eiskühlung setzt sich im Verlauf von 4—5 Stdn. das gebildete Kristallisat zu einem gelben, amorphen, breiigen Niederschlag um. Das so erhaltene Reaktionsprodukt wird dann langsam unter Kühlung in NH_4Cl-haltiges Eiswasser eingerührt. Nach dem Auswaschen bis zur Neutralreaktion wird die äther. Lösung über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers bei 20° destilliert I a unter einem Druck von 45—30 mm zwischen 23 und 24° über. Kühler und Vorlage werden mit Methanol/Trockeneis gekühlt. Ausb.: 17 g (40% d. Th.).

In einem Parallelversuch wurde der Äther im Vak. unter 10° abgezogen. Die Destillation des Rückstandes erfolgte bei einem Druck von 12—15 mm bei 10—12°. Ausb.: 16 g. Bei diesem Versuch wurde ein senkrecht absteigender Kühler verwendet, dessen Mantel oben offen ist und mit Methanol/Trokkeneis beschickt wird. Die Vorlage wurde ebenfalls mit Methanol/Trockeneis gekühlt, das Destillat nochmals mit Na_2SO_4 getrocknet und sofort für die weiteren Umsetzungen verwendet.

Vergrößerung der Diäthylsulfatmenge, z. B. Arbeiten im Molverh. 1:2, steigert die Ausbeute an I a etwas.

[10] Vgl. auch Z. Naturforsch. **14 b**, 820 (1959).

Methylcyclopentadien:

Das in analoger Weise aus Cyclopentadienmagnesiumbromid und Dimethylsulfat gewonnene Methylcyclopentadien reagiert ebenfalls verhältnismäßig einheitlich als 1-Isomeres. Das analog nachstehender Arbeitsvorschrift synthetisierte *3-Methyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid* schmilzt bei 82—83°, die durch Sodabehandlung daraus isolierte *Säure* bei 133°:

$C_{10}H_{10}O_3$ (178,2). Ber. C 67,4, H 5,66. Gef. C 67,5, H 5,80.
$C_{10}H_{12}O_4$ (196,2). Ber. C 61,2, H 6,17. Gef. C 61,3, H 6,13.

Zum oxydativen Abbau des Anhydrids vgl. nachstehenden Versuch, letzter Absatz.

3-Äthyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (II a) und 1-Äthyl-cyclopentan-tetracarbonsäure (V):

Das unter Methanol/Trockeneis-Kühlung frisch destillierte Äthylcyclopentadien (I a) wird durch Trocknen mit Na_2SO_4 von kondensierter Feuchtigkeit befreit. 17 g I a werden unter Verwendung von etwa 50 ml absol. Äther als Reaktionsmedium portionsweise mit 17 g Maleinsäureanhydrid unter guter Eiskühlung und aufgesetztem Rückflußkühler in exothermer Reaktion zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung gut durchgeschüttelt, wodurch eine klare Lösung erhalten wird, aus welcher nach einigen Min. feine Kristalle auszufallen beginnen. Nach ca. 15 Min. ist der ganze Kolbeninhalt zu einer kristallinen, schneeweißen Masse erstarrt, welche, aus absol. Äther bei Zimmertemp. ohne weiteres Erwärmen wiederholt umkristallisiert, bei 65—66° schmilzt.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192,2). Ber. C 68,73, H 6,29. Gef. C 68,70 H 6,60.

Beim längeren Kochen von II a mit Methanol entsteht ein Monoester vom Schmp. 110°. Zum Umkristallisieren des zunächst anfallenden Öls eignet sich Petroläther-Ligroin.

Das durch Ozonisierung von 2 g II a bei — 5° in Essigester erhaltene Ozonid wird 9 Stdn. mit Peressigsäure auf 90° erhitzt. Die isolierte *Tetracarbonsäure* V schmilzt nach Umkristallisieren bei 217—219°.

$C_{11}H_{14}O_8$ (274,2). Ber. C 48,2, H 5,15. Gef. C 48,1, H 5,21.

Durch Acetylchlorid- oder Acetanhydrid-Behandlung von V entsteht unter Abspaltung von 2 Mol Wasser leicht ein bei 130° schmelzendes Bis-Anhydrid.

$C_{11}H_{10}O_6$ (238,2). Ber. C 55,5, H 4,23. Gef. C 55,6, H 4,40.

Ozonisierung von 3 g 3-Methyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid und anschließende Peressigsäurebehandlung führt zum nächst niederen *V-Homologen* vom Zersetzungspunkt 207—209°.

3-Äthyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure:

1,5 g II a werden mit überschüssiger Sodalösung zusammengebracht. Bei Anwendung einer Wasserbadtemperatur von 40—45° konnte unter kräftigen Schütteln nach 1—3 Stdn. schließlich eine nahezu restlose Auflösung des Adduktes II a erreicht werden; es blieb nur eine ganz schwache Trübung. Nachdem das Schütteln noch einige Zeit fortgesetzt worden ist, fällt das Natriumsalz nach einigem Stehen aus, welches durch das Fehlen

eines Schmelzpunktes als solches erkannt wird: Es schmolz nicht bis über 300°. Der Kolbeninhalt wird anschließend mit ca. 10proz. HCl unter stetigem Schütteln sehr langsam neutralisiert und dann bis auf etwa pH = 1 angesäuert. Auch hier kann bei entsprechendem Arbeiten das langsame Auftreten feiner Flocken beobachtet werden, welche über Nacht im Eisschrank zu prächtigen Kristallen auskristallisieren. Schmp. 131—132°[1].

x-Äthyl-3,6-methylen-cyclohexan-trans-dicarbonsäuren-1,2 (VIII: x = 3; X a und b: x = 7):

a) Die aus II a durch Behandlung mit Sodalösung erhaltene freie Dicarbonsäure vom Schmp. 129—131° (aus Äther) wird mit Diazomethan in den Dimethylester VI übergeführt. Dieser wird nach Hydrierung mit Natriumalkoholat behandelt. Isoliert werden konnte VIII vom Schmp. 185°.

VIII = $C_{11}H_{16}O_4$ (212,2). Ber. C 62,3, H 7,6. Gef. C 62,4, H 7,9.

b) Das durch Hydrierung des Methylfulven-Maleinsäureanhydridadduktes IX und entsprechende Aufarbeitung erhaltene Säuregemisch wird nach Veresterung mit Diazomethan mit Natriumalkoholat behandelt. Aus der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes lassen sich die beiden isomeren *Dicarbonsäuren* X a und b mit brückenständiger Äthylgruppe isolieren. Die in Wasser leichter lösliche Säure X a schmilzt bei 173°, X b bei 194°.

X a = $C_{11}H_{16}O_4$ (212,2). Ber. C 62,3, H 7,6. Gef. C 62,5, H 7,7.
X b = $C_{11}H_{16}O_4$ (212,2). Ber. C 62,3, H 7,6. Gef. C 62,2, H 7,8.

c) Die aus der 4-Äthyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure[11] gemäß a) erhaltene *4-Äthyl-3,6-methylen-cyclohexan-trans-dicarbonsäure-(1, 2)* schmilzt bei 166—167°, ist also nicht mit VIII und X a, b identisch.

Diäthyldicyclopentadien (I-Dimeres):

Das I-Dimere wird aus dem gemäß Mitt. 2 dieser Reihe[3] durch Umsetzung von Cyclopentadiennatrium und Äthylbromid in fl. Ammoniak erhaltenen Produkt gewonnen. Nach Isolierung des Monomeren I durch Destillation an einer gut wirksamen Kolonne unter normalem Druck hinterbleibt ein öliger Rückstand, der etwa knapp die Hälfte des anfangs erhaltenen Rohproduktes von I ausmacht. Es handelt sich um eine hellbraune, leicht viskose, klare Flüssigkeit, die anschließend einer Destillation im Ölpumpenvakuum unterworfen wird. Dabei destilliert nach einem Zwischenlauf eine weitere Fraktion bei 70—80° unter einem Druck von 0,6 mm Hg über. Das Destillat ist eine schwach gelbliche, nur leicht viskose Flüssigkeit, die auch bei längerem Stehen im Eisschrank nicht erstarrt. Ausb. 8 g. Weitere Versuchsdaten in Tab. 1.

1,1'-Diäthylferrocen (XI):

a) *aus Äthylcyclopentadien (I)*[3]: 7,9 g Mg-Späne werden mit 20 ccm absol. Äther versetzt und dann in der üblichen Weise durch Zusatz eines Gemisches von 35 g Äthylbromid und 60 ccm absol. Benzol zur Grignardverbindung umgesetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und dann bei 50° tropfenweise mit 30 g I versetzt, wobei das gebildete Äthan durch den Rückflußkühler entweicht. Nach 5stdg. Erhitzen und Abkühlen wird eine

[11] Noch unveröffentlicht.

Lösung von 15 g $FeCl_3$ in 100 ccm Äther zugetropft. Das Reaktionsprodukt wird über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen und am nächsten Tag noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Einrühren in eine mit Eis versetzte Ammonchloridlösung wird abgesaugt, der Filterrückstand dreimal mit je 50 ccm Benzol gewaschen und die wäßrige Schicht im Scheidetrichter abgetrennt. Die mit Wasser gewaschene und über $CaCl_2$ getrocknete benzol. Schicht wird nach Filtrieren im Vak. vom Benzol befreit und fraktioniert: XI, ein dunkelgelbes Öl, siedet bei 1 mm zwischen 102—106°; $n_D^{20} = 1{,}5751$. Ausb. 10 g.

$C_{14}H_{18}Fe$ (242,12). Ber. C 69,9, H 7,49. Gef. C 70,3, H 7,60.

Die Herstellung von XI durch Überleiten von I über erhitztes, in Zersetzung befindliches Eisenoxalat erfolgt analog der für 1,1'-Dimethylferrocen in der 2. Mitt.[3] gegebenen Vorschrift. Vgl. auch l. c. Fußnote 5.

b) *aus Spiro[4,2]-heptadien-(2,4) (III a):* Zu 10,8 g (0,47 Mol) Natriumstaub in 150 ccm reinstem Tetrahydrofuran (THF) werden im Verlauf von 45 Min. unter Rühren und Stickstoff (99,9%) bei Raumtemp. 43,5 g (0,47 Mol) frisch dest. III a hinzugetropft, wobei sich ein gelbbraunes, in THF unlösliches Produkt bildet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 90 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen fügt man unter Eiskühlung und Stickstoff bei 5° eine $FeCl_2$-THF-Lösung ein, die durch 5stdg. Kochen von 25,5 g (0,158 Mol) $FeCl_3$ in 100 ccm THF mit 4,4 g (0,078 Mol) Eisenpulver in Stickstoffatmosphäre hergestellt worden ist. Zum Schluß wird das Reaktionsgemisch noch 8 Stdn. zum Sieden erhitzt und bis zum Erkalten noch etwa 1 Stde. gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels unter Stickstoff im Vak. wird das erhaltene dunkle Reaktionsprodukt gründlich mit Petroläther ausgeschüttelt (rotbraune Lösung), mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Filtrieren abdestilliert, der rotbraune ölige Rückstand unter Ausschluß von Luftsauerstoff im guten Vak. destilliert. Als rotbraunes Öl gehen über: 13,5 g vom Sdp. 98—106°/1,0 mm und 3,5 g vom Sdp. 110—158°/1,0 mm. Rückstand: 11 g. XI aus der ersten Fraktion siedet nach Redestillation bei 2,8 mm bei 115°; n_D^{22}: 1,5742.

$C_{14}H_{18}Fe$ (242,12). Ber. C 69,9, H 7,49. Gef. C 70,4, H 7,51.

Wie weitere Versuche über die Einwirkung von Alkalimetall auf III a zeigten, verbraucht 1 Mol III a insgesamt ca. 3 Mol Na (Wasserstoffentwicklung). Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gange.

Spiro[4,2]-heptadien (2,4) (III a) und III a-Dimeres (IV):

Es hängt im wesentlichen von der Destillation des Reaktionsproduktes bei der Aufarbeitung ab, ob man mehr Monomeres (III a) oder mehr Dimeres (IV) erhält. Bei Aufarbeitung im Wasserstrahlvakuum gemäß Vorschrift a) resultiert hauptsächlich III a, bei Destillation unter Normaldruck gemäß Vorschrift b) wird die Ausbeute an IV durch hierbei auftretende Polymerisation von III a vergrößert.

Herstellung des Reaktionsproduktes: In einem 2 l-Weithalskolben werden 46 g (2 Mol) Na unter Rühren in 1800 ml flüss. NH_3 gelöst und anschl. im Verlauf von 90 Min. 198 g (3 Mol) frisch dest. Cyclopentadien vom Sdp. 40—41° bis zur völligen Entfärbung der blauen Na-Lösung zugetropft (meist ist ein geringer Überschuß notwendig). Sodann werden innerhalb 45 Min. 240 g (1,25 Mol) 1,2-Dibromäthan tropfenweise zugegeben und noch 1 Stde.

weiter gerührt. Nach dem Absitzenlassen wird der größte Teil des überstehenden flüss. NH_3 vorsichtig dekantiert, das Reaktionsprodukt langsam (anfangs nur tropfenweise!) mit Wasser versetzt und unter Ätherzugabe bis zur Neutralreaktion mit Wasser gewaschen. Der dabei auftretende braune, nicht filtrierbare Schlamm hält erhebliche Mengen Waschwasser fest und wird am besten gesondert mit $NaSO_4$ behandelt, abfiltriert und zusammen mit der oben erhaltenen ätherischen Lösung über Na_2SO_4 getrocknet.

a) Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird das Reaktionsprodukt unter N_2 im Vak. fraktioniert und liefert hierbei eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit; Sdp.$_{14}$ 26—28°, $n_D^{20} = 1{,}4970$. Die Ausb. beträgt 88 g III a (75% d. Th.). Bei dieser Destillation muß die Vorlage wegen der Flüchtigkeit von III a gut gekühlt werden. Aus dem Rückstand wird nach b) das Dimere IV isoliert.

b) Zur Gewinnung des Dimeren IV destilliert man sowohl das Lösungsmittel als auch das Monomere III a unter Normaldruck ab. III a zeigt dabei einen Sdp. von 112—115°.

Der Rückstand, ein gelb bis bräunlich gefärbtes, viskoses Öl, wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert, wobei unter 0,6—0,8 mm das Dimere IV zwischen 60 und 70° als nur schwach gelbstichige Flüssigkeit in einer Ausb. von 27 g (28% d. Th.) übergeht. Diese erstarrt zu farblosen, groben Kristallen, die nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 45—48° schmelzen.

In einem speziellen Fall wurden folgende Daten gefunden (bezogen auf einen 1 Mol-Ansatz): Destillation an einer gut wirksamen Kolonne unter Normaldruck ergab: 4,6 g bei 45—60° ($n_D^{20} = 1{,}4432$); 5,1 g bei 60—90° ($n_D^{20} = 1{,}4458$); 7,5 g III a bei 90—115° ($n_D^{20} = 1{,}4967$) und 31 g Rückstand ($n_D^{20} = 1{,}5435$). Der Rückstand wurde zur Isolierung von IV bei 0,8 mm fraktioniert: 3,5 g bei 30—65° ($n_D^{20} = 1{,}5158$); 12,5 g IV bei 65—68° ($n_D^{20} = 1{,}5258$), die nach längerem Stehen kristallisieren: Schmp. 45—48°.

$C_{14}H_{16}$ (184,3). Ber. C 91,3, H 8,75. Gef. C 91,8, H 8,55.

$C_{12}H_8Cl_6$ (XIV) und $C_{17}H_8Cl_{12}$ (XV) aus Hexachlorcyclopentadien und III a bzw. IV:

a) $C_{12}H_8Cl_6$ (XIV) aus III a: Zu einer Lösung von 9 g (0,1 Mol) III a in Äther werden 27 g (0,1 Mol) Hexachlorcyclopentadien unter Eiskühlung gegeben. Beim Stehen tritt unter Selbsterwärmung langsam Reaktion ein. Nach 4stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad und dem Abziehen des Äthers gehen bei 1—1,5 mm zwischen 150—153° 10 g XIV über, die bereits im Luftkühler erstarren. XIV schmilzt nach Umkristallisieren bei 89—91°[10].

$C_{12}H_8Cl_6$ (364,94). Ber. Cl 58,30. Gef. Cl 58,35.

b) $C_{12}H_8Cl_6$ (XIV) aus IV: 3 g IV und 4,5 g Hexachlorcyclopentadien werden im Rohr 16 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen besteht der Rohrinhalt aus einer schwarzen, klebrigen Masse, die mehrfach mit Alkohol ausgekocht wird. Das isolierte XIV-Präparat schmilzt bei 89—91°.

c) $C_{17}H_8Cl_{12}$ (XV) aus XIV: 3 g XIV und 2,3 g Hexachlorcyclopentadien in 30 ml Xylol werden im Ölbad 24 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Xylols und nicht umgesetzten Hexachlorcyclopentadiens im Vak. erstarrt das rohe Reaktionsprodukt beim Stehen. Es wird dann zuerst wiederholt mit Alkohol am Rückfluß ausgekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich unumgesetztes XIV aus. Die im Kolben und auf dem Filter befindlichen

geringen Mengen Rückstand werden nun aus Xylol zweimal umkristallisiert und zeigen dann einen Schmp. von 286—287°: XV.

d) $C_{17}H_8Cl_{12}$ (XV) aus III a: 10 g (0,11 Mol) III a und 59 g (0,22 Mol) Hexachlorcyclopentadien werden ohne Lösungsmittel im Rohr langsam auf 125° erhitzt. Das vorher leicht bewegliche, helle Reaktionsgemisch hat nach 24 Stdn. eine kräftige gelbe Farbe angenommen und ist leicht viskos geworden; nach weiteren 24 Stdn. haben sich erste Kristalle gebildet. Nach insgesamt 68stdg. Erhitzen auf 125° besteht der Hauptteil des Rohrinhaltes aus großen Kristallen, während der noch flüssige Anteil unverändert stark gelb gefärbt ist (Vorsicht beim Öffnen des Rohres). Nach dem Absaugen der Kristalle wird das Filtrat im Wasserstrahlvakuum destilliert, wobei 17 g Hexachlorcyclopentadien zurückgewonnen werden. Der Filterrückstand wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Aus den vereinigten alkohol. Auszügen kristallisieren 9 g XIV vom Schmp. 89—91° aus. Der in Alkohol unlösliche Rückstand von 12 g wird wiederholt aus Xylol umkristallisiert und liefert XV vom Schmp. 286—287°.

$C_{17}H_8Cl_{12}$ (637,74). Ber. Cl 66,72. Gef. Cl 67,0.

Bei Verwendung höherer Temperaturen verfärbt sich das Reaktionsprodukt rasch und verharzt zu einer zähen Masse, deren Aufarbeitung schwieriger wird und schlechtere Ausbeuten liefert.

3,6-Cyclopropyliden-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XIX): Äther. Lösungen von 3 g III a und 3 g Maleinsäureanhydrid werden unter Eiskühlung zusammengegeben, wobei die Reaktion stark exotherm sofort einsetzt. XIX schmilzt nach Umkristallisieren aus Essigester bei 98—100°; Ausb. 92%.

$C_{11}H_{10}O_3$ (190,2). Ber. C 69,46, H 5,30. Gef. C 69,50, H 5,40.

Kochen von XIX mit Sodalösung führt zu einer bei 165—168° schmelzenden Säure.

IR-Spektren: Die Präparation der Addukte IV, XIV und XV erfolgte durch Einbettung in KBr (4 mg Addukt + 500 mg KBr; 3 mg Addukt im Falle XV). Die IR-Spektren sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt. Die IR-Spektren sind in dankenswerter Weise von Herrn Dr. *Kreße*, Berlin, aufgenommen worden.

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 8. Mitt.:[1]

Triarylcyclopentadienylmethane

Von

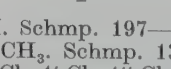
R. Riemschneider und **R. Nehrin**[2]

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

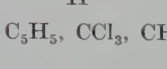
*(Eingegangen am 14. Dezember 1959)**

Die Klasse der Triarylcyclopentadienylmethane (I) ist durch Umsetzung der Grignardverbindung des Cyclopentadiens mit den entsprechenden Triarylhalogenmethanen zugänglich.

Triarylcyclopentadienylmethane (I) interessieren uns sowohl für unsere Untersuchungen über Cyclopentadien-substitutionsprodukte als auch im Rahmen unserer stereochemischen Arbeiten in der Diphenylmethanreihe[3] (II): Verbindungen vom Typ I lassen sich



I



II[4]

Ia: Z = H. Schmp. 197—199°
Ib: Z = 4-CH_3. Schmp. 132—134°
Ic: Z = 2-Cl, 4'-Cl, 4''-Cl = Öl

Y = C_5H_5, CCl_3, $CHCl_2$ u. a.

formal zu solchen der DDT-Reihe (II: Y = CCl_3) in Beziehung setzen.

I-Verbindungen sind in guter Ausbeute nach der von uns zur Synthese von tert.-Butylcyclopentadien herangezogenen Methode[5], also

* Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Abhandlung erst im Oktoberheft 1960. Die 7. Mitt. wird später erscheinen.

[1] 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 805 (1960); 3. Mitt., ebenda **90**, 568 (1959).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] Zum Beispiel Chem. Ber. **89**, 2702 (1956); **90**, 2720 (1957); **91**, 2600 (1958); **92**, 894 (1959); Z. Naturforsch. **11 b**, 38 (1956); **12 b**, 803 (1957).

[4] Vgl. Erläuterungen in Z. Naturforsch. **9 b**, 96 (1954).

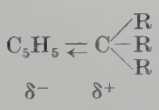
[5] Methode III, 3. Mitt., l. c. Fußnote 1.

durch Umsetzung der Grignardverbindung von Cyclopentadien bzw. Cyclopentadien-substitutionsprodukten mit geeigneten Triarylhalogenmethanen (III) zugänglich: Beispiele I a—c. Sie entstehen auch bei der Reaktion von Cyclopentadien-Na mit III in Tetrahydrofuran (Methode IV)[6], allerdings werden nicht sofort einheitlich schmelzende Produkte erhalten; im Falle des Grundkörpers z. B. resultieren Fraktionen vom Schmp. 197—199° (= I a) und 234—237°.

Die Charakterisierung der I-Verbindungen als Cyclopentadienderivate erfolgte durch Adduktbildung mit Maleinsäureanhydrid und Hexachlorcyclopentadien. Es ist bemerkenswert, daß die sperrigen Substituenten den Verlauf der Dien-Synthese nicht sonderlich beeinflussen. Mit Untersuchungen über die Stellung der Tritylgruppe am Cyclopentadien-ring sowie mit der Aufklärung des räumlichen Baus von I-Verbindungen und -Derivaten sind wir beschäftigt.

In den oben genannten Tritylcyclopentadienen (I a—c) wie auch in einem (1- und 2-Isomeres enthaltenden) tert.-Butylcyclopentadien-Präparat läßt sich — im Gegensatz zum Cyclopentadien und Methylcyclopentadien[7] — kein Austausch des Wasserstoffs durch Halogen mit alkalischer Hypohalogenitlösung mehr erzielen. Selbst unter verschärften Bedingungen trat keine Reaktion zu den entsprechend substituierten Polyhalocyclopentadienen ein; die Ausgangsprodukte ließen sich quantitativ zurückgewinnen.

Offensichtlich verhindert der relativ starke negative induktive Effekt des mit einem tertiären C-Atom versehenen Substituenten weitestgehend eine Protonenabspaltung im Cyclopentadienring. Im Falle der I-Verbindungen dürften allerdings auch die infolge ihres hohen Molekulargewichts (I a = 308,4) stark veränderten physikalischen Eigenschaften eine Rolle spielen.



$R = CH_3, C_6H_5$.

Einen umgekehrten Effekt, und zwar Induktion einer positiven Ladung im Cyclopentadienring, übt die Cl-Substitution aus: Bei dem durch OCl'-Einwirkung zunächst entstehenden Monochlorcyclopentadien ist Protonenabspaltung begünstigt, beim Dichlorsubstitutionsprodukt entsprechend usw., so daß die Chlorierung glatt bis zum Penta- und vor allem zum Hexachlorsubstitutionsprodukt[7] führt. Niederchlorierte Cyclopentadiene entstehen nach eigenen Erfahrungen unter den für die Synthese von Hexachlorcyclopentadien günstigsten Versuchsbedingungen[7] nur in geringer Menge.

[6] 5. Mitt., l. c. Fußnote 1 und 4. Mitt., Mh. Chem. **90**, 573 (1959).
[7] 1. Mitt., La Chimica e l'Industria [Milano] **33**, 266 (1952).

Der hier beschriebene Einfluß der Substituenten auf das reaktive Verhalten von Cyclopentadien-substitutionsprodukten ist auch für die Synthese dieser Verbindungen von Bedeutung: Monoalkylcyclopentadiene spalten weniger leicht ein Proton ab als Cyclopentadien selbst, so daß bei ihrer Synthese aus Cyclopentadien-Alkali die Reaktion bevorzugt auf der Monostufe stehenbleibt; d. h. es tritt kein Austausch von Wasserstoff und Metall im Sinne des oberen Pfeiles der Gl. (1) (R = Alkyl) ein:

$$C_5H_5 \cdot R + [C_5H_5]^{(-)}Me^{(+)} \rightleftarrows [C_5H_4R]^{(-)}Me^{(+)} + C_5H_6. \quad (1)$$

Über die Herstellung mehrfach alkylierter Cyclopentadiene durch Wiederholung der Umsetzungen vgl. 2. Mitt.[8] dieser Reihe.

Aus Cyclopentadien-Alkali und Acylchlorid resultieren sofort Disubstitutionsprodukte (z. B. 4. Mitt., l. c. Fußnote 6). Die erste Acylgruppe vermag infolge ihres elektromeren Effektes den Cyclopentadienring so zu positivieren, daß gemäß Gl. (2) Austausch von Wasserstoff und Metall möglich ist; mit einem zweiten Mol Acylchlorid tritt sofortige Weiterreaktion ein. Das gebildete Cyclopentadien konnten wir nachweisen.

$$C_5H_5COR + [C_5H_5]^{(-)}Me^{(+)} \longrightarrow [C_5H_4COR]^{(-)}Me^{(+)} + C_5H_6. \quad (2)$$

Daß die Reaktion in diesem Falle nicht über die Distufe hinausgeht, dürfte mit der Ausbildung einer Fulvenstruktur zusammenhängen; vgl. 4. Mitt. l. c. Fußnote 6.

Experimenteller Teil

Farbreaktionen der Triarylcyclopentadienylmethane I a und I b: In äther. Lösung gibt I a mit konz. Schwefelsäure gelbrote, I b rotbraune Färbungen. Die Tiefe der Färbungen hängt von der I- und der Schwefelsäure-Menge ab. Zusatz von wenig Wasser zerstört die Färbungen.

Triphenylcyclopentadienylmethan (I)

a) nach Methode III: Aus 8 g (0,33 Mol) Mg-Spänen und 40 g (0,37 Mol) Äthylbromid in 120 ccm absol. Äther wird unter trockenem Stickstoff und Rühren die Grignardverbindung hergestellt. Darauf werden bei Raumtemperatur innerhalb 1 Stde. 20 g (0,30 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien hinzugetropft. Nach 8stdg. kräftigem Rühren in der Siedehitze des Äthers ist ein farbloses Kristallisat ausgefallen, das sich sofort auf dem Boden des Kolbens absetzt. Unter zeitweiliger Kühlung mit Eis wird nun in 1 Stde. mit einer Lösung aus 52 g (0,19 Mol) Triphenylchlormethan vom Schmp. 108 bis 111° in 150 ccm absol. Äther und 50 ccm Benzol versetzt. Schon bei der Zugabe des Triphenylchlormethans scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der bei weiterem 4stdg. Rühren bei Raumtemp. beträchtlich zunimmt. Da I a in Äther mäßig löslich ist, fällt es schon teilweise zusammen mit dem Magnesiumhalogenid aus. Das Reaktionsprodukt wird in NH_4Cl-haltiges Eiswasser eingerührt, kräftig durchgeschüttelt und die äther. Phase filtriert. Der Filtrationsrückstand ergibt nach dem Waschen, Trocknen und Umkristallisieren

[8] 2. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **89**, 748 (1958).

aus Benzol 20 g farbloser Nadeln mit dem Schmp. 197—199 [9]. Die Mutterlauge wird zusammen mit dem Ätherfiltrat aufgearbeitet. Man erhält nach mehrmaligem Aufkochen mit Kohle und Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol weitere 18 g (insgesamt 66% d. Th.). I a ist in Äther, Alkohol, Methanol sehr schwer löslich, in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in der Hitze zum größten Teil löslich.

$C_{24}H_{20}$ (308,42). Ber. C 93,46, H 6,54. Gef. C 92,98, H 6,29.

b) nach Methode II [10]: Die Umsetzung von Triphenylchlormethan mit Cyclopentadien-Na in reinstem Tetrahydrofuran erfolgte nach einer in Mitt. 5 [1] für tert.-Butylcyclopentadien gegebenen Vorschrift. Aus 52 g Tritylverbindung erhielten wir 28 g I a und 14 g vom Schmp. 234—237° (prakt. unlöslich in Äther).

x-Triphenylmethyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure: 3,1 g I a und 1 g Maleinsäureanhydrid werden in 15 ml Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, das 2 Stdn. mit konz. Sodalösung im siedenden Wasserbad behandelt wird. Nach dem Ansäuern mit verd. HCl wird die freie Säure abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Aus Methanol/Wasser erhielten wir nach dem Aufkochen mit Kohle und mehrmaligen Umkristallisieren feine Nadeln vom Schmp. 204—207° (Zers.).

$C_{28}H_{24}O_4$ (424,50). Ber. C 79,23, H 5,69. Gef. C 79,21, H 5,74.

x-Triphenylmethyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden: 3,1 g I a werden mit 11 g Hexachlorcyclopentadien (3facher Überschuß) $2^1/_2$ Stdn. im Ölbad auf 140° erhitzt. Nach Abziehen des überschüssigen Hexachlorcyclopentadiens im Vak. und Kochen des Rückstands mit Alkohol am Rückfluß wird das ausgefallene Kristallisat abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausb.: 5 g = 86% d. Th. Nach dem Reinigen mit Kohle wird aus Alkohol/Äther umkristallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 187—189°.

$C_{29}H_{20}Cl_6$ (581,22). Ber. C 59,93, H 3,47, Cl 36,60.
Gef. C 59,99, H 3,58, Cl 36,67.

Bromierungsprodukt von I a:

Zu einer siedenden Lösung von 3,1 g I a in 30 ml Chloroform werden 8,0 g Brom (Überschuß) in 60 ml Chloroform innerhalb 5 Stdn. hinzugetropft. Die Bromierung läuft unter HBr-Entwicklung ab. Nach weiterem 3stdg. Kochen unter Rückfluß wird die Lösung filtriert und vom Lösungsmittel und überschüssigen Brom befreit. Die Rohausbeute ist nahezu quantitativ. Aus Benzol/Alkohol erhält man nach dem Umkristallisieren schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 170—172°.

$C_{24}H_{19}Br_3$ (547,16). Ber. C 52,68, H 3,50, Br 43,82.
Gef. C 53,00, H 3,71, Br 42,90.

Tri-p-tolylcyclopentadienylmethan (I b):

Zur Grignardverbindung aus 3,4 g (0,14 Mol) Mg-Spänen, 16,4 g (0,15 Mol) Äthylbromid in 70 ml trockenem Äther werden bei Raumtemp. innerhalb

[9] Von *H. Hartmann* und *K. H. Flenner* [Z. physikal. Chem. **194**, 278 (1950)] als gelbes Produkt vom Schmp. 194° beschrieben.

[10] Diesen Versuch hat Herr *U. Becker* 1957 in unserem Laboratorium in dankenswerter Weise durchgeführt. — Vgl. auch Korrekturanmerkung der 5. Mitt., l. c. Fußnote 1.

½ Stde. 8 g (0,12 Mol) Cyclopentadien zugetropft und anschließend 9 Stdn. unter Rühren gekocht. 23 g (0,072 Mol) Tri-p-tolylchlormethan vom Schmp. 171—173°, gelöst in 150 ml trockenem Benzol, werden bei Raumtemp. innerhalb ½ Stde. hinzugegeben. An der Eintropfstelle bildet sich ein gelber Niederschlag, der durch kräftiges Rühren sofort wieder in Lösung geht. Da die Reaktion exotherm verläuft, wird zeitweilig gekühlt. Nach 6stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung gemeinsam mit dem ausgefallenen Magnesiumhalogenid in NH_4Cl-haltiges Eiswasser gegossen. Nach üblicher Aufarbeitung resultiert ein Öl, das durch Anreiben mit Alkohol zur Kristallisation gebracht wird: 21 g I b (84% d. Th.). Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol: 132—134°.

$C_{27}H_{26}$ (350,51). Ber. C 92,52, H 7,47. Gef. C 92,70, H 7,29.

x-(Tri-p-tolylmethyl)-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure:

3,5 g I b werden mit 1 g Maleinsäureanhydrid in 15 ml Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mit konz. Sodalösung 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser auf ca. 300 ml verdünnt, zum Sieden erhitzt und sofort filtriert. Das Filtrat ergibt nach dem Ansäuern mit verd. HCl 4,1 g Rohprodukt (87% d. Th.). Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol: 224—226°.

$C_{31}H_{30}O_4 \cdot H_2O$ (484,60). Ber. C 76,83, H 6,66. Gef. C 76,78, H 7,00.

x-(Tri-p-tolylmethyl)-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden:

3,5 g I b werden mit 13,5 g Hexachlorcyclopentadien (4facher Überschuß) 1 Stde. bei ca. 130° Ölbadtemp. erhitzt, das restliche Hexachlorcyclopentadien im Vak. abdestilliert und der stark gefärbte Rückstand in Benzol/Alkohol gelöst. Nach einigen Tagen wird von 2 g braunem und öligem Produkt abdekantiert. Danach setzt eine spontane Kristallisation ein: 3,8 g Rohprodukt (61% d. Th.). Wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol ergibt einen Schmp. von 206—208°.

$C_{32}H_{26}Cl_6$ (623,30). Ber. Cl 34,13. Gef. Cl 33,7.

Bromierungsprodukt von I b:

Die Bromierung von I b erfolgte in gleicher Weise wie die von I a. Aus Benzol/Alkohol erhält man schwach gelbe Kristalle mit einem Schmp. von 186—189°.

$C_{27}H_{25}Br_3$ (589,25). Ber. C 55,04, H 4,28, Br 40,69.
Gef. C 55,47, H 4,57, Br 39,86.

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 9. Mitt.:[1]

Phenylcyclopentadien

Von

R. Riemschneider und **R. Nerin**[2]

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

*(Eingegangen am 18. Februar 1960)**

Phenylcyclopentadien läßt sich sowohl aus 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) als auch aus Cyclopenten-(1)-on-(3) über 1-Phenyl-cyclopenten-(2)-ol-(1) gewinnen. Es reagiert in äther. Lösung noch in Spuren mit konz. Schwefelsäure unter Violett- bzw. Rotfärbung.

Phenylcyclopentadien ist bisher nicht in reiner Form erhalten worden. Nachgewiesen wurde es in einem zwischen 180 und 220° siedenden Rohprodukt durch Überführung ins 1,1′-Diphenyl-ferrocen[3].

Nachdem sich gezeigt hatte, daß Phenylcyclopentadien mit Hilfe der im allgemeinen zur Synthese von Cyclopentadien-Substitutionsprodukten herangezogenen Methoden[4], d. h. ausgehend von Cyclopentadien-Metallverbindungen nicht hergestellt werden konnte, haben wir diese Verbindung auf folgenden Wegen synthetisiert:

A. ω-Bromacetophenon $\xrightarrow{\text{Na-Acetessigester}}$ 1-Phenylcy-clopenten-(1)-on-(3) (II) → I.

B. Cyclopentanon → 2-Chlor-cyclopentanon-(1) → 2-Chlor-cyclopentanon-(1)-äthylenketal → Cyclopenten-(1)-on-(3)-äthylenketal → Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) → 1-Phenyl-cyclopenten-(2)-ol-(1) (IV) → I.

---

* Auf Wunsch des Autoren erscheint diese Abhandlung erst im Oktoberheft.

[1] 8. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 824 (1960).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] *P. L. Pauson*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2187 (1954).

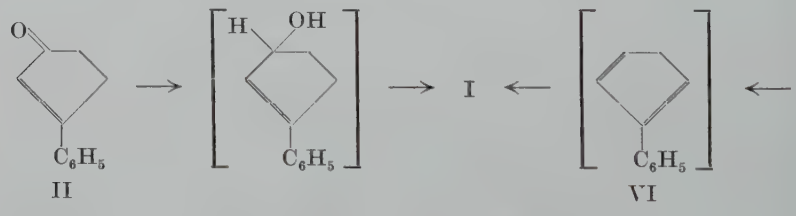
[4] Methode I bis IV, vgl. 2. bis 4. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **89**, 748 (1958); **90**, 568, 573 (1959) und vorstehende Arbeiten.

Das nach A bzw. B erhaltene 1-Phenyl-cyclopentadien-(1,3) (I) schmilzt nach Sublimation bei 59—61°, sein Dimeres bei 94—99°.

I

Zu A: Das bei der Kondensation von ω-Bromacetophenon mit Na-Acetessigester zunächst entstehende Acetessigester-Derivat (V) wurde nur insoweit isoliert, wie es für die reibungslose Weiterverarbeitung zum 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (II) günstig erschien. Da sich V in alkoholischer Lösung befand, wurde die Lösung so weit mit Wasser verdünnt, bis das Umsetzungsprodukt als Öl ausfiel, das abgetrennt wurde und sofort in heiße, verdünnte Natronlauge eingetropft werden konnte. Hierbei traten Kondensation, Verseifung und Decarboxylierung in einem Schritt ein. Um die Konstitution von II zu stützen, haben wir es mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin umgesetzt. II bildete als α,β-ungesättigte Carbonylverbindung ein rotes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Reduktion der Keto-gruppe von II zum Alkohol mit Aluminiumisopropylat und Wasserabspaltung aus dem nicht isolierten 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3) zu I erfolgten in einem Schritt.

Die Reduktion von II nach Meerwein-Ponndorf-Verley ergab erst dann das gewünschte Produkt, als wir den Aluminiumisopropylat-Komplex mit konzentrierter Natronlauge zerlegten.

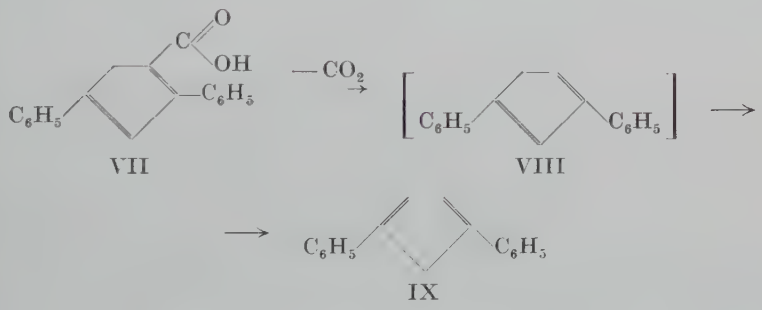


II VI IV III

Zu B: Der Alkohol IV, der sich aus III und Phenylmagnesiumbromid in nahezu quantitativer Ausbeute kristallin erhalten läßt, konnte durch Destillation im Vak. in I übergeführt werden. Wichtig ist, daß das bei der Grignardierung von III entstehende Reaktionsprodukt nicht mit Salz- oder Schwefelsäure, sondern mit ammoniakalischer Ammonium-

chloridlösung zersetzt wird. Einwirkung von Lithiumphenyl auf III führt nur zu einem öligen, IV enthaltenden Produkt, aus dem durch Vakuumdestillation ebenfalls I erhalten werden konnte.

Die Umlagerung von 2-Phenyl-cyclopentadien (VI), dessen primäre Entstehung bei Synthese B gefordert werden muß, zum 1-Isomeren (I) dürfte aus Gründen der Bildung der energetisch stabilsten Form stattfinden. Nur in der Struktur I wird die Resonanzenergie ein Maximum erreichen, nur hier kann eine durchgehende Konjugation ausgebildet werden. Als Stütze für diese Annahme kann das aus 2,4-Diphenyl-cyclopentadien-(1.3)-carbonsäure-(1) (VII) durch Decarboxylierung hergestellte 1,4-Diphenyl-cyclopentadien-(1.3) (IX) angeführt werden[5]. Die Struktur der offensichtlich nur als Zwischenprodukt fungierenden Verbindung VIII ließ sich nicht nachweisen, die Ozonisierungsprodukte des erhaltenen Diphenylcyclopentadiens wiesen auf das alleinige Vorhandensein von IX hin.



VII VIII IX

Als ein experimenteller Beweis für die Identität der beiden nach Methode A und B erhaltenen Phenylcyclopentadien-Präparate läßt sich die Entstehung nur eines $C_{16}H_{10}Cl_6$-Adduktes vom Schmp. 137—138° bei ihrer Umsetzung mit Hexachlorcyclopentadien (X) anführen. Ein in 1- und 2-Stellung phenylsubstituiertes $C_{16}H_{10}Cl_6$-Isomerengemisch dürfte kaum einen scharfen und derart hohen Schmelzpunkt haben, zumal das bereits in einer Patentschrift[6] beschriebene, aus 1-Brom-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden und Benzol in Gegenwart von HgF_2 hergestellte 1-Phenyl-Derivat einen bedeutend tieferen, zwischen 77—78,5° liegenden Schmelzpunkt besitzt. Das bei 137—138° schmelzende Addukt ist demnach das 2-Phenyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden (XIV). XIV wurde als $C_{16}H_9Cl_9$ vom Schmp. 237° charakterisiert. Die Chlorierung von $C_{16}H_{10}Cl_6$ verläuft überraschend leicht.

---

[5] *N. L. Drake* und *J. R. Adams*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1326 (1939).
[6] U. S. Pat. 2709180.

I färbt sich an der Luft nach kurzer Zeit rot und verharzt allmählich. Ebenso verhält sich das dimere Produkt, das durch Umkristallisieren von I aus Ligroin erhältlich ist.

In ätherischer Lösung zeigen I sowie sein Dimeres mit allmählichem Zusatz von konz. Schwefelsäure eine Farbvertiefung von schwach violett über rot nach dunkelrot, bei Zusatz von Wasser wird diese Farbreaktion in umgekehrter Richtung bis zur Farblosigkeit durchlaufen. Selbst Spuren sind durch ihre Färbung noch gut erkennbar. Entsprechendes gilt für IV, das durch Dehydratisierung leicht in I übergeht. — Cyclopentanon, II, III, X und die bisher untersuchten X-Addukte geben unter diesen Bedingungen keine Färbung. Die Farbeffekte anderer Cyclopentadien-Substitutionsprodukte und -derivate sind: Äthylcyclopentadien: grüngelb bis rot, Methylcyclopentadien-Dimeres: grün, tert.-Butylcyclopentadien (XI): rotbraun, XI-Dimeres: rot, Phenylazid-addukt des XI-Dimeren: gelb, Triphenylmethylcyclopentadien: gelbrot, Tri-p-tolylmethyl-cyclopentadien (XII): rotbraun, Maleinsäureanhydrid-addukt von XII: rot. Cyclopentadien selbst gibt eine Blaufärbung.

Experimenteller Teil

Phenylcyclopentadien nach Synthese A

1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (II): Durch Auflösen von 17 g (0,75 Mol) Na in 330 ml absol. Alkohol und Zugabe von 98 g (0,75 Mol) Acetessigester in 50 ml absol. Alkohol wurde das Na-Salz des Acetessigesters hergestellt. Zu dieser schwach gekühlten Lösung wurden unter Wasserausschluß 133 g (0,67 Mol) Phenacylbromid vom Schmp. 47—49°, in 150 ml absol. Alkohol vorher heiß gelöst, in kleinen Anteilen eingetragen. Die Reaktion setzte sofort unter Erwärmung und NaBr-Abscheidung ein. Das Reaktionsprodukt wurde nach 2stdg. Stehen in so viel Wasser gegeben, daß bei weiterer Verdünnung keine Trübung mehr auftrat. Dazu waren ca. 3,7 l notwendig. Im Laufe der Zeit setzte sich V als gelbes Öl ab, das abgetrennt wurde: 164 g (99% d. Th.). Dieses Zwischenprodukt wurde in Portionen von je 41 g in je 1,2 l 2proz. NaOH von 60° unter kräftigem Rühren eingetragen und noch ca. 10 Min. gekocht. Beim Abkühlen bildete sich neben einem braunen Öl eine gelbliche Kristallmasse. Über Nacht wurde in den Kühlschrank gestellt, dann scharf abgesaugt, mit Wasser und wenig kaltem Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt. Das im Filtrat befindliche braune Öl ergibt nur eine geringe Menge reines II; es kann deswegen vernachlässigt werden. Die auf Ton getrocknete Kristallmasse wurde an der Ölpumpe in eine weite Vorlage destilliert. Bei 0,5 mm ging II bei genau 144° als gelbes Öl über, das in der Vorlage sofort erstarrte. Das Destillat wurde darauf noch einmal aus Alkohol/Wasser umkristallisiert, abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und über $CaCl_2$ scharf getrocknet. 36 g (34% d. Th.) farbloser Nadeln mit dem Schmp. 81—83°.

Das *2,4-Dinitrophenylhydrazon von II* schmilzt bei 256—257° (Zers.): 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in einer Mischung von 100 ml 5 n-HCl und 50 ml Alkohol wurde mit 0,8 g II in alkohol. Lösung versetzt. Nach 1stdg.

Erhitzen im kochenden Wasserbad wurde der Niederschlag abgesaugt. Aus Dioxan entstanden rote Nadeln.

$C_{17}H_{14}N_4O_4$ (338,3). Ber. C 60,35, H 4,17. Gef. C 59,95, H 4,22.

1-Phenyl-cyclopentadien (I) aus II: 6 g (0,038 Mol) II wurden in einer Mischung von 30 ml absol. Toluol und 20 ml absol. Isopropylalkohol gelöst und von einem geringen unlöslichen Rückstand abfiltriert. Außerdem wurden 30 g (0,148 Mol) Al-Isopropylat in 130 ml absol. Isopropylakohol und 60 ml absol. Toluol unter Kochen gelöst und von ungelösten Anteilen abdekantiert. Beide Lösungen wurden in einem 500 ml-Dreihalskolben vereinigt und der Inhalt unter N_2 und kräftigem Rühren 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Badtemp. nicht über 100°). Darauf wurde über eine entsprechend lang gewählte Kolonne innerhalb 19 Stdn. bei 100° Badtemp. laufend ein Gemisch aus Isopropylalkohol und Aceton abdestilliert. Die Flüssigkeitsmenge des Kolbeninhalts wurde darauf durch Zutropfen absol. Isopropylalkohols konstant gehalten. Der Versuch wurde abgebrochen, obwohl der Acetontest mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin noch positiv ausfiel. Die stark rotbraun gefärbte Lösung wurde im Vak. eingeengt und der dunkelrote Rückstand mit konz. NaOH unter Kühlung und kräftigem Rühren zerlegt. Es wurde ausgeäthert, die äther. Phase neutral gewaschen und filtriert. Nach dem Abziehen eines großen Teils des Lösungsmittels wurde noch einmal filtriert. Der Rückstand — ein tiefrotes Öl — wurde im Vak. bei 1 mm in eine weite Vorlage destilliert. Das Destillat erstarrte sofort zu einem öligen Kristallbrei; die teilweise sublimierte Substanz hatte einen Schmp. von 58—61°. Bei 1 mm gingen zwischen 72—74° 0,7 g (13% d. Th.) Vorlauf und zwischen 74—75° konstant 2,8 g I (52% d. Th.) über. Als Rückstand verblieben 1,2 g.

Phenylcyclopentadien nach Synthese B

1-Phenyl-cyclopenten-(2)-ol-(1) (IV): Zu der aus 4,9 g (0,20 Mol) Mg-Spänen und 34,5 g (0,22 Mol) Brombenzol in 100 ml absol. Äther unter Rühren hergestellten Grignardlösung wurden bei 0° innerhalb 1 Stde. 10 g (0,13 Mol) Cyclopenten-(1)-on-(3) vom Sdp.$_{14}$: 49–51° (III; n_D^{20}: 1,4806) in 50 ml absol. Äther zugetropft. An der Eintropfstelle bildete sich ein weißer Niederschlag, der bei kräftigem Rühren wieder in Lösung ging. Am Schluß blieb der Niederschlag bestehen. Während des nun folgenden 3stdg. Rührens wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach einigem Stehen wurde der Kolbeninhalt in NH_4Cl-haltiges Eiswasser eingerührt, das mit etwas verd. Ammoniak versetzt worden war, nach dem Ausäthern die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, filtriert und im Vak. eingeengt. IV kristallisierte sofort in prachtvollen, fettig glänzenden Schuppen aus, Ausb.: 19 g (98% d. Th.). Aus Äther/Ligroin umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 109—111°.

$C_{11}H_{12}O$ (160,22). Ber. C 82,46, H 7,55. Gef. C 82,19, H 7,50.

1-Phenyl-cyclopentadien (I) *aus* IV: 18 g IV wurden im Vak. unter N_2 destilliert. Dabei entstand unter Wasserabspaltung I. Da dieses reaktionsfähige Dien leicht mit sich selbst reagiert und das Addukt erst während der Destillation monomerisiert, muß die Badtemp. im Vergleich zur Destillationstemp. ungewöhnlich hoch gehalten werden. Die Badtemp. wurde innerhalb von 3 Stdn. langsam von 120° auf 210° erhöht. Bei 2,5 mm gingen zwischen 76—80° 10 g I (63% d. Th.) über.

1-Phenyl-cyclopentadien (I) *aus* III: 4,5 g (0,65 Mol) fein zerschnittenes Li in 150 ml absol. Äther wurden unter N_2 und Rühren tropfenweise mit 52 g (0,33 Mol) Brombenzol versetzt, so daß die Lösung im gelinden Sieden blieb. Nach dem vollständigen Zusatz des Brombenzols wurde noch 2 Stdn. unter Rühren gekocht, dann auf 0° abgekühlt und 15 g (0,18 Mol) Cyclopenten-(1)-on-(3) vom Sdp.$_{14}$ 49—51° (III) in 75 ml absol. Äther in 1 Stde. zugetropft. An der Eintropfstelle bildete sich ein farbloser Niederschlag, der bei kräftigem Rühren wieder in Lösung ging. Es wurde noch eine weitere Stde. bei 0° gerührt, dann noch 3 Stdn. bei Raumtemp. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegeben und wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein schwach gelbes Öl, das sofort im Vak. unter N_2 destilliert wurde. Um eine Depolymerisation von I herbeizuführen, wurde I auch hier bei einer langsam (von 135 auf 210°) ansteigenden Badtemp. bei 1,5 mm zwischen 75—77° überdestilliert. Ausb.: 20 g (77% d. Th.). Da I sofort zu einem öligen Kristallbrei erstarrte, wurde es in eine weite Vorlage destilliert. Ein am oberen Teil der Vorlage befindliches Sublimat zeigte den Schmp. 58—61°.

$C_{11}H_{10}$ (142,20). Ber. C 92,91, H 7,09. Gef. C 92,69, H 7,10.

Das zunächst farblos erhaltene I verfärbte sich an der Luft von gelb nach dunkelrot und wurde nach längerer Zeit zu einem glasigen Harz.

Folgende Versuche sind unternommen worden, um Phenylcyclopentadien bzw. -Substitutionsprodukte direkt ausgehend von Cyclopentadienmetallverbindungen[4] zu erhalten: Bei 20stdg. Erhitzen von Jodbenzol mit Cyclopentadien-Kalium, suspendiert in siedendem Benzol (Xylol), beobachteten wir keine KJ-Abscheidung. Das in siedendem Benzol lösliche Methylcyclopentadien-K reagiert unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen nicht mit Jodbenzol und nicht mit dem rel. beweglichen Fluor des 5-Fluor-1,2,4-trichlor-benzols (Methode I). Cyclopentadien-Na war weder in flüssigem Ammoniak noch in siedendem Tetrahydrofuran mit Jodbenzol oder Brombenzol zur Umsetzung zu bringen (Methode II und IV). Ebenso erfolglos verlief die Einwirkung von Cyclopentadienmagnesiumbromid auf Jodbenzol (Methode III).

Mit der Untersuchung der Frage, ob sich aus dem Reaktionsprodukt von p-Dibrombenzol und Cyclopentadien-Na in fl. Ammoniak Phenylcyclopentadien isolieren läßt, sind wir noch beschäftigt. Versuche zur Synthese von Methoxyphenylcyclopentadien aus Cyclopentadien und Anisol in Gegenwart von Phosphorsäure über die Stufe des o- bzw. p-Cyclopentenylanisols und Wiedereinführung der zweiten Doppelbindung sind bisher negativ verlaufen. Aryl-Δ^2-cyclopentene sind als Ausgangsstoffe zur Gewinnung arylsubstituierter Cyclopentadiene nicht geeignet, wie wir am Beispiel des p-Methoxyphenylcyclopenten-dibromids und des Dixanthogenates des p-Methoxyphenylcyclopentan-diols-(2,3) zeigen konnten.

2-Phenyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden (XIV)

a) Eine Lösung von 2,8 g I (aus Synthese A) und 5,5 g Hexachlorcyclopentadien in 10 ml Benzol wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Methanol angerieben, abgesaugt und kräftig gewaschen: 4,5 g (54% d. Th.). Nach dem Aufkochen mit Kohle und Umkristallisieren aus Äther/Methanol schmolz XIV bei 137—138°.

$C_{16}H_{10}Cl_6$ (415,00). Ber. C 46,31, H 2,43, Cl 51,26.
Gef. C 46,50, H 2,80, Cl 50,98.

b) Ein analoger Ansatz unter Verwendung von I aus Synthese B ergab ein Addukt, das ebenfalls einen Schmp. von 137—138° hat und mit dem unter a) beschriebenen XIV-Präparat keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

$C_{16}H_{10}Cl_6$ (415,00). Ber. Cl 51,26. Gef. Cl 51,50.

Chlorierungsprodukt von XIV: In eine Lösung aus 9 g XIV und 150 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde einige Stdn. Chlor eingeleitet, zuletzt unter Sieden am Rückfluß. Die Chlorierung verlief unter HCl-Einwirkung und starker Erwärmung des Kolbeninhalts. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der gut kristallisierende Rückstand abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 237°.

$C_{16}H_9Cl_9$ (520,36). Ber. C 36,93, H 1,74, Cl 61,33.
Gef. C 37,00, H 1,90, Cl 61,20.

Diphenyldicyclopentadien: 6 g I wurden in 130 ml Ligroin durch Kochen nahezu gelöst, von geringen schmierigen Produkten abdekantiert, stark eingeengt und über Nacht gekühlt. Es bildeten sich schwach gelbe Nadeln in einer Ausbeute von 2 g (33% d. Th.), die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmp. von 94—99° aufwiesen. Die Substanz sublimiert im Vak., allerdings unter Gelbfärbung.

$C_{22}H_{20}$ (284,40). Ber. C 92,91, H 7,09. Gef. C 92,80, H 7,10.

Phenylazid-addukt: 0,8 g Diphenyldicyclopentadien wurden mit einem Überschuß Phenylazid 10 Stdn. bei ca. 60° Badtemp. behandelt. Das überschüssige Phenylazid wurde im Vak. abdestilliert und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Nach einigen Tagen wurde von schmierigen Produkten abdekantiert, eingeengt und gekühlt. Die sich nun bildenden Kristalle wiesen einen Schmp. von 179—183° auf. Aus Alkohol/Äther feine Nadeln mit einem Schmp. von 182—185°.

$C_{28}H_{25}N_3$ (403,53). Ber. N 10,41. Gef. N 10,80.

Diese Untersuchungen sind in den Jahren 1948 bis 1958 durchgeführt worden. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Förderung dieser Arbeit bestens gedankt.

Über Diamide der Phenylphosphorsäure

Von

V. Gutmann, D. E. Hagen und **K. Utvary**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 5. August 1960)

Es werden Darstellung und Eigenschaften von Phenylphosphoroxydiamiden beschrieben.

Von den Diamiden der Phenylphosphorsäure sind bis jetzt nur wenige dargestellt worden, obwohl diesen Verbindungen in steigendem Maße sowohl industrielle (Ausgangsstoffe für Weichmacher und Kunststoffe), als auch pharmazeutische (Fungicide) Bedeutung zukommt.

Das Diamid, Dianilid, Di-p-toluidid, Di-piperidid und Di-phenylhydrazid sind schon lange bekannt[1, 2]. Vor kurzem wurden das Phenylphosphoroxy-bis-(p-carbäthoxyanilid)[3] und -bis-(äthylenimid)[4] beschrieben; außerdem eine Anzahl von Diamiden der p-Nitrophenylphosphorsäure[5, 6], welche zu den entsprechenden p-Aminoderivaten reduziert werden können. Hingegen wurden die Angaben, nach denen diese Verbindungen durch Reaktion von p-Bromphenylphosphoroxydiamiden mit Ammoniak in Gegenwart von Kupferoxyd entstehen, nicht bestätigt[6, 7].

Primäre Amine reagieren in Gegenwart eines Chlorwasserstoff-Akzeptors mit Phenylphosphoroxydichlorid glatt zu den entsprechenden Diamiden. Als Akzeptor kann z. B. Trialkylamin, Pyridin oder das eingesetzte Amin selbst fungieren:

$$C_6H_5POCl_2 + 2\,RNH_2 + 2\,R_3N = C_6H_5PO(NHR)_2 + 2\,R_3N \cdot HCl \quad (1)$$

$$C_6H_5POCl_2 + 4\,RNH_2 = C_6H_5PO(NHR)_2 + 2\,RNH_3Cl \quad (2)$$

[1] *A. Michaelis*, Ann. Chem. **293**, 193 (1896).
[2] *A. Michaelis*, Ann. Chem. **407**, 290 (1915).
[3] U. S. Pat. 2 882 294 (1956/59).
[4] U. S. Pat. 2 654 738 (1952/53).
[5] *G. O. Doak* und *L. D. Freedman*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1631 (1954).
[6] *G. O. Doak* und *L. D. Freedman*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4825 (1955).
[7] *N. S. Limay* und *B. V. Bhide*, J. Indian Chem. Soc. **25**, 251 (1948).

Morrison[8] setzt ein primäres Amin mit Phosphoroxychlorid im entsprechenden Molverhältnis zu Chlorphosphoroxydiamid um.

$$POCl_3 + 4\ RNH_2 = ClPO(NHR)_2 + 2\ RNH_3Cl \qquad (3)$$

aus welchem mit einem grignardierten Alkyl- oder Arylhalogenid Alkyl- oder Aryl-phosphoroxydiamid entsteht:

$$ClPO(NHR)_2 + RMgX = RPO(NHR)_2 + MgXCl. \qquad (4)$$

Die von uns meist nach Reaktion (2) erhaltenen Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie sind gegen Wasser, in dem sie fast unlöslich sind, beständig und können daher leicht von den wasserlöslichen Ammoniumchloriden befreit werden.

Tabelle 1. Phenylphosphoroxydiamide, dargestellt aus Phenylphosphoroxydichlorid und Aminen in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol

Nr.	R	Ausbeute %	Schmelzpunkt °C (unkorr.)	Eigenschaften
1	C_2H_5	25	72—74	weiße Nadeln, in Wasser löslich
2	n-C_4H_9	33	53—55	weiße Nadeln
3	tert.-C_4H_9	60	188—189	weiße Nadeln, subl. oberhalb 145°
4	n-C_5H_{11}	33	48—49	weiße Nadeln
5	n-C_7H_{15}	25	44—46	weiße Nadeln
6	C_6H_5	80	211—212	weiße Nadeln
7	2-Me-C_6H_4	40	174—177	weiße Nadeln
8	3-Me-C_6H_4	60	168—169	violette Blättchen
9	4-Me-C_6H_4	70	219—220	weiße Prismen
10	2-Cl-C_6H_4	60	192—193	weiße Nadeln
11	3-Cl-C_6H_4	60	168—169	weiße Nadeln
12	4-Cl-C_6H_4	55	212—218	weiße Blättchen
13	4-EtOOC-C_6H_4	50	185—191	weiße Nadeln
14	$C_{10}H_7$ (α-Naphthylamin)	35	249—251	weiße Kristalle, subl. über 230°
15	C_5H_4N (2-Aminopyridin)	40	210—220	weiße Blättchen
16	C_6H_{11} (Cyclohexyl)	16	167—168	weiße Nadeln

Erwärmt man die Phenylphosphoroxydiamide über ihren Schmelzpunkt, so kondensieren sie sich unter Austritt der Amine zu höhermolekularen Verbindungen, analog dem Verhalten von Phosphoroxytriamid[9, 10] und Phenylphosphoroxydiamid[1, 11, 12], bei deren Kondensation

[8] *D. C. Morrison*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5896 (1951).
[9] *R. Klement* und *H. Bär*, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 221 (1959).
[10] *M. Goehring* und *K. Niedenzu*, Chem. Ber. **89**, 1771 (1956).
[11] *W. C. Smith* und *L. F. Audrieth*, J. Organic Chem. **22**, 265 (1957).
[12] *H. W. Coover*, *R. L. McConnell* und *N. H. Shearer jr.*, Abstr. 134th Meet. Amer. Chem. Soc. **1958**, 18 Q.

Ammoniak entbunden wird. Besonders einfach kann man diese Kondensation bei 20 Torr knapp oberhalb des Schmelzpunktes einer monomeren Verbindung durchführen, wobei das abgespaltene Amin abdestilliert. Hingegen destillieren die Diamide im Hochvakuum (10^{-4} Torr) ohne Kondensation, so daß sie auf diese Weise gereinigt werden können. Die kondensierten Produkte werden gegenwärtig näher untersucht.

Phenylphosphoroxydiamide werden durch heißes Wasser nur sehr langsam hydrolysiert; $H_6C_5 \cdot PO(NH_2)$ läßt sich wohl aus Wasser umkristallisieren, wird aber bei längerem Kochen zum Ammoniumsalz der Phenylphosphorsäure verseift. Alle Verbindungen sind in Eisessig löslich und können daraus mit Wasser unverändert ausgefällt werden. Behandelt man eine Lösung eines Diamids in Eisessig mit Brom, so wird die P—N-Bindung gespalten, und man kann bei den Diamiden mit aromatischem Aminrest die bromierten Amine isolieren. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die Diamide verseift, durch konzentrierte Salpetersäure wird ihre (aromatische) Aminkomponente außerdem nitriert.

Experimenteller Teil

Sämtliche Ausgangsprodukte wurden sorgfältig getrocknet, und die Umsetzung unter Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. Phenylphosphoroxydichlorid[13] wurde durch Vakuumdestillation gereinigt (Sdp.$_4$ 104°; Sdp.$_{760}$ 258°, $n_D^{25} = 1{,}5580$).

Äthylamin wurde in CCl_4 bei — 20° umgesetzt, um Äthylamin-Verluste (Sdp.: 16,6°) zu vermeiden. Das ausfallende Äthylammoniumchlorid wurde abfiltriert und CCl_4 von der Lösung abgedampft. Aus dem zurückbleibenden gelben wasserlöslichen Öl wurde das Amid sowohl chromatographisch an einer Al_2O_3-Säule, als auch durch Umkristallisation aus trockenem Äthyläther erhalten.

n-Butylamin wurde in CCl_4 gelöst und $C_6H_5 \cdot POCl_2$ tropfenweise unter Rühren hinzugefügt. Vom öligen Reaktionsprodukt konnte das gebildete Butylammoniumchlorid mit Wasser entfernt werden. Der Rückstand wurde mit Äthyläther extrahiert und das rohe $C_6H_5 \cdot PO(NH\text{-}n\text{-}Bu)_2$ durch Vakuumdestillation gereinigt (Sdp. bei 10^{-4} Torr: 160—180°). Die Isolierung gelang auch auf chromatographischem Wege.

tert.-Butylamin wurde in analoger Weise mit $C_6H_5 \cdot POCl_2$ umgesetzt, wobei das Diamid zusammen mit tert.-Butylammoniumchlorid ausfiel. Beim Behandeln des Niederschlages mit Wasser blieb Phenylphosphoroxy-bis(tert.-Butylamid) in Form weißer Kristalle zurück. Auch aus der Lösung konnte nach dem Abdampfen von CCl_4 die Verbindung isoliert werden. Sie kann aus Nitromethan umkristallisiert werden und sublimiert bei 10^{-3} Torr zwischen 120 und 125°.

n-Amylamin gab bei der Reaktion mit $C_6H_5 \cdot POCl_2$ in CCl_4 einen Niederschlag von n-Amylammoniumchlorid, welcher filtriert wurde. Aus der Lösung wurde CCl_4 entfernt und das im öligen Rückstand vorhandene n-Amylammoniumchlorid in Wasser gelöst. Der Rückstand wurde mit Äthyläther extrahiert, bei — 20° kristallisiert und bei 10^{-4} Torr bei 190° bis 200° destilliert.-

[13] Für die Überlassung ausreichender Mengen Phenylphosphoroxydichlorid danken wir den Victor Chemical Works, Chicago, U.S.A.

n-Heptylamin gab mit $C_6H_5 \cdot POCl_2$ eine ölige Masse, aus der durch Umkristallisieren aus Äther die gesuchte Verbindung erhalten wurde.

Anilin wurde nach Gl. (2) umgesetzt.

o- und *m-Toluidin* wurden in CCl_4 und *p-Toluidin* in Benzol mit $C_6H_5 \cdot POCl_2$ umgesetzt. Vorsichtiges Erhitzen begünstigte die Reaktionen. Die Niederschläge wurden mit schwach salzsaurem Wasser digeriert und die Rückstände aus Alkohol umkristallisiert; aus den Lösungen konnten weitere Anteile der Toluidide erhalten werden.

Aus *o-*, *m-* und *p-Chloranilin* wurden nach Methode (2) die entsprechenden Chloranilide erhalten.

p-Aminobenzoesäureäthylester gab nach Methode (2) ebenfalls ein kristallisiertes Produkt.

α-Naphthylamin reagierte mit $C_6H_5 \cdot POCl_2$ ohne Lösungsmittel bei 200° nur zu etwa 15%, vermutlich wegen simultan erfolgender Polykondensationsreaktionen. In benzol. Lösung wurden bessere Ausbeuten erreicht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt und dann aus Alkohol umkristallisiert.

2-Aminopyridin gab in Benzol bei der Reaktion mit $C_6H_5 \cdot POCl_2$ in CCl_4 ein teilweise an den Glaswänden haftendes gelbes Öl sowie weiße Kristalle. Das Öl wurde nach dem Behandeln mit heißem Wasser zur Kristallisation gebracht und aus Alkohol umkristallisiert.

Cyclohexylamin wurde in derselben Weise zu Phenylphosphoroxydicyclohexylamid umgesetzt. Der Niederschlag wurde nach dem Digerieren mit Wasser aus Tetrahydrofuran umkristallisiert.

Tabelle 2. Analytische Ergebnisse

Nr.	Zusammensetzung	% C		% H		% N	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	$C_{10}H_{17}N_2OP$	56,59	56,75	8,07	8,03	13,20	13,02
2	$C_{14}H_{25}N_2OP$	62,66	62,96	9,39	9,40	10,44	10,25
3	$C_{14}H_{25}N_2OP$	62,66	62,88	9,39	8,33	10,44	10,54
4	$C_{16}H_{29}N_2OP$	64,82	63,50	9,86	9,55	9,45	8,90
5	$C_{20}H_{37}N_2OP$	68,14	67,55	10,58	10,77	7,95	7,64
6	$C_{18}H_{17}N_2OP$	70,12	70,22	5,56	5,30	9,08	10,10
7	$C_{20}H_{21}N_2OP$	71,41	70,51	6,29	6,33	8,33	8,53
8	$C_{20}H_{21}N_2OP$	71,41	71,19	6,29	6,29	8,33	8,53
9	$C_{20}H_{21}N_2OP$	71,41	69,98	6,29	6,40	8,33	7,56
10	$C_{18}H_{15}Cl_2N_2OP$	57,31	57,13	4,01	4,24	7,43	7,59
11	$C_{18}H_{15}Cl_2N_2OP$	57,31	57,21	4,01	4,28	7,43	7,50
12	$C_{18}H_{15}Cl_2N_2OP$	57,31	57,08	4,01	4,08	7,43	7,50
13	$C_{24}H_{25}N_2O_5P$	63,71	63,57	5,57	5,17	6,19	6,21
14	$C_{26}H_{21}N_2OP$	76,45	75,88	5,18	4,83	6,86	6,82
15	$C_{16}H_{15}N_4OP$	61,93	62,03	4,87	5,13	18,06	17,53
16	$C_{18}H_{29}N_2OP$	67,47	66,25	9,12	8,34	8,74	8,84

Der General Motors Corp., Detroit, danken wird für die Unterstützung der Untersuchungen.

Über stereoisomere 2-Piperidylphenylessigsäure-methylester[1]

Die Raumstruktur eines 7-Phenyl-aza-bicyclo[0.2.4]octans

Von

I. Weisz[2] und A. Dudás[3]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Szegedin und aus dem Forschungslaboratorium der Firma Gedeon Richter A. G., Budapest

(Eingegangen am 8. Juni 1960)

Die diastereoisomeren α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäure-methylester-racemate und deren reduzierte Derivate wurden untersucht, um die relative sterische Lage des N-Atoms und der Carboxylgruppe zu bestimmen. Auf Grund raumstruktureller Überlegungen stellten wir fest, daß die Möglichkeit der stereospezifischen Bildung des 7-Phenyl-1-aza-bicyclo[0.2.4]octans vorliegt.

Das Hydrochlorid des α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäuremethylesters wird mit Rücksicht auf seine therapeutische Eigenschaften als Arzneimittel angewandt. Diese Verbindung wurde zuerst von *Panizzon*[4] hergestellt. Später stellte *Rometsch*[5] fest, daß das genannte synthetische Produkt eigentlich aus einem Gemisch zweier isomerer Racemate („a" und „b") besteht, wobei der Gehalt an dem pharmakologisch wirksamen Isomeren („b") nur um 20% schwankt. Derselbe Autor schlägt eine Methode vor, mittels welcher man den Gehalt an Isomeren „b" durch eine zum Gleichgewicht führende Isomerisation des Racemats „a" erhöhen kann und beschreibt ein bequemes Verfahren für die Trennung der Racemate.

Um die Raumstruktur der diastereomeren Racemate zu untersuchen, wurden die freien Aminosäuren dargestellt und ihre ΔpK-Werte ermittelt.

---

[1] Auszugsweise bei dem Symposium über Arzneimittelsynthesen am 16. Oktober 1959 in Weimar vorgetragen.

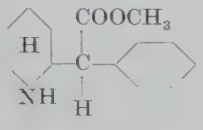
[2] Institut für Organische Chemie der Universität Szegedin.

[3] Forschungslaboratorium der Firma Gedeon Richter A. G., Budapest X.

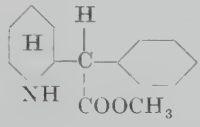
[4] *L. Panizzon*, Helv. Chim. Acta **27**, 1748 (1944).

[5] *R. Rometsch*, U. S. Pat. 2 838 519 (1958).

Die aus Verbindung „a" gebildete Aminosäure wies bei 25° C in Wasser einen ΔpK-Wert von 6,6—6,7 auf, während die aus Verbindung „b" gebildete einen ΔpK-Wert von 7,6 zeigte. Diese Angaben weisen darauf hin[6], daß die Carbomethoxygruppe und das N-Atom des Piperidins im „b"-Racemat räumlich näher zueinander liegen als im Falle des „a"-Racemates.

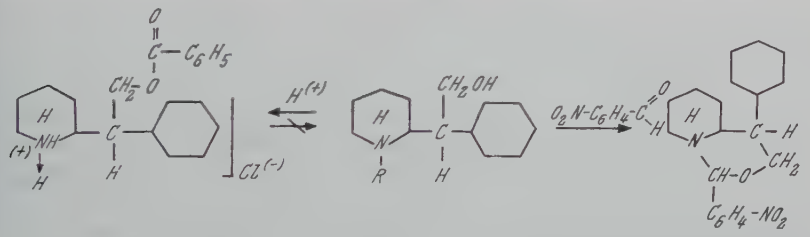


„a"



„b"

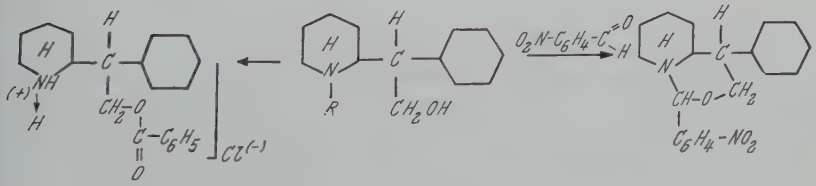
Mit der Zielsetzung, auch präparative Beweise für die Richtigkeit der aus den gemessenen ΔpK-Werten gezogenen Schlüsse zu liefern, reduzierten wir die beiden Aminosäureester mittels Lithiumaluminiumhydrids zu den entsprechenden 1.3-Aminoalkoholen (I bzw. V). Wir erwarteten, daß es möglich sein werde, die beiden Racemate durch Acylwanderung oder durch einen stabilen Ringschluß raumstrukturell zu unterscheiden.



III

I: $R = H$
II: $R = -C(=O)-C_6H_5$

IV



VII

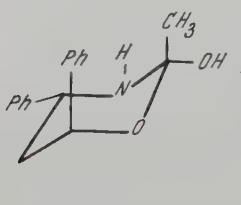
V: $R = H$
VI: $R = -C(=O)-C_6H_5$

VIII

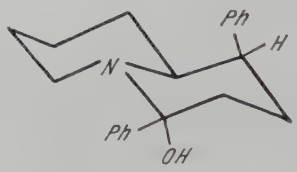
Bei unseren vorliegenden Versuchen war es jedoch nicht möglich, die beiden Aminoalkohole qualitativ zu unterscheiden, indem die aus ihnen

[6] *D. H. R. Barton* und *R. C. Cookson*, Quart. Reviews [Chem. Soc.] **10**, 44 (1956).

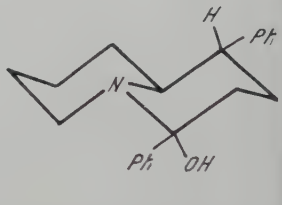
bereiteten N-Benzoylverbindungen (II bzw. VI) bei Einwirkung von salzsaurem Äthanol eine Acylwanderung aufwiesen und auf ähnliche Weise zu den entsprechenden Aminosäureestersalzen (III bzw. VII) führten. *Wendler*[7] beobachtete bei den Acylwanderungsreaktionen der Stereoisomeren des 3-Acetamino-1,3-diphenyl-propanols-(3) eine Stereospezifität und nahm an, daß jenes Isomer zur Acylwanderung unfähig sei (IX), bei welchem der im Übergangsstadium der Reaktion gebildete Sechserring ein axiales Phenylradikal in β-Stellung zur axialen Methyl- oder Hydroxylgruppe enthält. Die beiden axialen Gruppen von großem Raumbedarf stellen nämlich auf derselben Seite des Ringes eine starke Repulsionskraft dar, die fähig ist, die Ringbildung zu verhindern.



IX



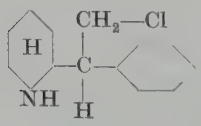
X



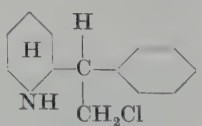
XI

Bei der Acylwanderung der von uns dargestellten 2-(2′-Piperidyl)-2-phenyl-äthylalkohol-isomeren enthalten die cyclischen Übergangsprodukte ein Azadekalinskelett (X und XI). Die beiden Isomeren von großem Raumbedarf befinden sich hier in einer 1,4-Stellung, d. h. die beiden Substituenten axialer Orientation sind nicht auf derselben Seite des Ringes zu finden. So ist es auch verständlich, daß die Reaktion beider Aminoalkohol-isomeren mit 4-Nitrobenzaldehyd in Chlorbenzol die entsprechenden Diphenyloxazinderivate (IV bzw. VIII) in guter Ausbeute liefert.

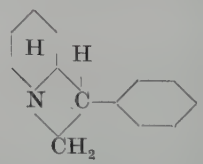
Durch Chlorieren der 2-(2′-Piperidyl)-2-phenyläthyl-alkohole in heißem Thionylchlorid stellten wir die 2-(2′-Piperidyl)-2-phenyläthylchlorid-isomeren (XII und XIII) dar. Wird Base (XIII) in Xylollösung oder in wässeriger Emulsion erwärmt, so findet eine monomolekulare HCl-Eliminierung statt, wobei sich eine mit Palladium nichthydrierbare Verbindung, 7-Phenyl-1-aza-bicyclo[0.2.4]octan (XIV) ergibt, während das andere Isomere (XII) unter den gleichen Umständen unverändert bleibt.



XII



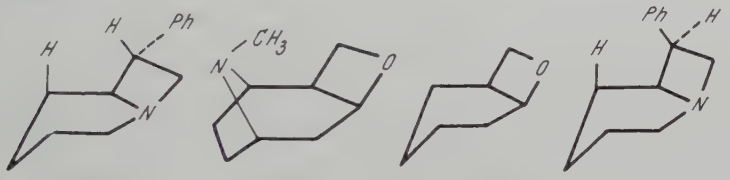
XIII



XIV

[7] *N. L. Wendler*, Exper. [Basel] **9**, 416 (1953).

Weder die Stereochemie des Bicyclo[0.2.4]octans, noch der Ringschluß[8] des 2-(β-Brompropyl)-piperidins wurde bisher in einem befriedigendem Maße studiert. Die stereospezifische Bildung des raumstrukturell ähnlich aufgebauten Tropanringäthers (XV) aus 2-β-Chlormethyl-3-β-tropanol[9] sowie ein Vergleich mit der Bildung des cis-(XVI) bzw. des trans-7-Oxabicyclo[0.2.4]octans[10] weist darauf hin, daß die cis-Anellierung stabiler sei. Daß die cis-Anellierung energetisch bevorzugt ist, wird durch jene Feststellung von *Angyal* und *McDonald*[11] unterstützt, nach welcher der Sechserring durch die koplanare Einstellung der 1,2-axial-äquatorialen Substituenten in geringerem Maße deformiert wird, d. h. weniger Energie beansprucht, als bei den 1,2-diäquatorialen Verbindungen.



XIV a XV XVI XVII

Der Ringschluß der Base XIII sollte eine Verbindung (XVII) liefern, bei welcher die Wechselwirkung der Phenylgruppe und des in β-Stellung befindlichen „quasiaxialen"[12] Wasserstoffatoms bedeutend stärker wäre als die 1,3-Repulsivkraft des Cyclohexanskeletts. Das Cyclohexanskelett wird nämlich durch die Bildung des Viererrings in eine „Halbsessel-Konformation"[12] gezwungen. Bei dieser Konformation bildet die durch die Kohlenstoffatome fixierte Ebene der Konformation mit der Ebene des Viererrings einen kleineren Winkel als 180°, so daß die beiden genannten Gruppen näher zueinander kommen, während die Repulsivkräfte mit der Verminderung der Entfernung zwischen den beiden Gruppen rasch zunehmen[13].

Die Untersuchung der Atommodelle weist jedoch auch auf zwei weitere mögliche Strukturen hin, wobei das Cyclohexanskelett in einer Wannenkonformation vorliegt. Die Möglichkeit dieser Strukturen scheint aber weniger wahrscheinlich zu sein, indem die Bildung des Tropanringäthers nur eine einzige Möglichkeit der Wannenform des Sechserrings

[8] *R. H. F. Manske* und *H. L. Holmes*, The Alkaloids [New York] 227 (1950).

[9] a) *Ö. Kovács, G. Fodor* und *I. Weisz*, Helv. Chim. Acta **37**, 892 (1954); b) *Ö. Kovács, I. Weisz, P. Zoller* und *G. Fodor*, Helv. Chim. Acta **39**, 99 (1956).

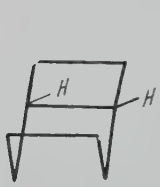
[10] *Ö. Kovács, Z. Tuba* und *I. Weisz*, Publikation im Gange.

[11] *S. J. Angyal* und *C. G. McDonald*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 686.

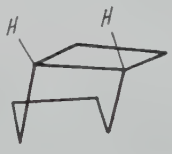
[12] *W. Klyne*, Progress in Stereochemistry, vol. **1**, 81. London 1954.

[13] *C. K. Ingold*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, London 1953.

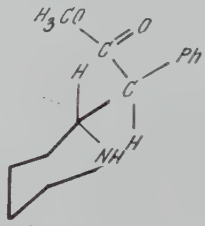
darstellt. Das Verhältnis beider Substituenten des Viererrings ist auch hier ein axialäquatoriales, während für die Bildung von (XVIII) oder von (XIX) diaxiale bzw. diäquatoriale Substituenten benötigt werden.



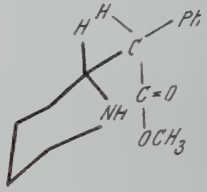
XVIII



XIX



XX



XXI

Die ΔpK-Werte der stereoisomeren Aminosäureracemate und das unterschiedliche Verhalten der 2-(2′-Piperidyl)-2-phenyläthylchloride unter den gegebenen Umständen weisen darauf hin, daß die durch *Rometsch*[5] mit „a" bezeichnete Verbindung wahrscheinlich eine erythro-(XX), die mit „b" bezeichnete dagegen eine threo-(XXI)-Konfiguration besitzt.

Experimenteller Teil

Verbindungen mit erythro-Konfiguration

Der *α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäuremethylester* (XX) wurde nach *Rometsch*[5] hergestellt.

Das *Pikrat* wurde aus einer konzentrierten Äthanol-Lösung der Base mittels einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Äthanol abgeschieden; Schmp. 205—207°.

$C_{14}H_{19}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. 51,94, H 4,79, N 12,11.
Gef. 52,22, H 5,02, N 12,15.

Benzoyl-α-(2-piperidyl)-phenylessigsäuremethylester: Eine Lösung von 0,466 g (0,002 Mol) α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäureäthylester (XX) in 5 ml Benzol wurde mit 10 ml n-NaOH versetzt, sodann wurden 0,308 g (0,0022 Mol) Benzoylchlorid unter Kühlen und Rühren zugefügt. Nach 1 Stde. Rühren wurden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 4 ml 85proz. Äthanol umkristallisiert; 0,52 g Benzoylverbindung (72%). Schmp. 156—158°.

$C_{21}H_{23}NO_3$. Ber. C 74,75, H 6,87, N 4,15. Gef. C 74,78, H 6,93, N 4,40.

α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäure-hydrochlorid: Die nach *Rometsch* hergestellte Substanz wurde aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 234—236°.

$C_{13}H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Ber. C 61,01, H 7,09, N 5,47, Cl 13,83.
Gef. C 60,92, H 7,16, N 5,60, Cl 13,66.

α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäure: Die Lösung von 2,55 g (0,01 Mol) α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäure-hydrochlorid in 50 ml Wasser wurde mit 1,15 g (0,006 Mol) frisch hergestelltem Silberoxyd versetzt und 30 Min. geschüttelt, sodann filtriert und die klare Lösung im Vak. zur Trockne

gebracht. Für die Analyse und die Messung des pK-Wertes wurde die Substanz mit 2 ml Wasser gekocht und heiß filtriert: 1,1 g (50%): Schmp. 223—225°.

$C_{13}H_{17}NO_2$. Ber. 71,20, H 7,81, N 6,39. Gef. 71,00, H 7,86, N 6,52.

2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (I): Eine Lösung von 11,65 g (0,05 Mol) α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäure-methylester (XX) in 300 ml trokkenem Äther wurde unter ständigem Rühren bei 10° binnen einer Stde. einer Suspension von 3,79 g (0,1 Mol) $LiAlH_4$ in 100 ml Äther zugetropft. Sodann wurde die Mischung bei Zimmertemp. 2 Stdn. gerührt, auf 0° abgekühlt und 7,2 ml Wasser zugefügt, das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd abfiltriert und mit 100 ml Äthanol heiß extrahiert. Die Äthanol- und Ätherlösungen wurden vereinigt und zur Trockne gebracht und der kristalline Rückstand (8,8 g) aus 60 ml Petroläther umkristallisiert: 7,75 g (I) (75,5%) weiße Nadeln, Schmp. 74—75°.

$C_{13}H_{19}NO$. Ber. C 76,05, H 9,33, N 6,82. Gef. C 76,24, H 9,56, N 6,93.

Pikrat: Schmp. 156—157°

$C_{13}H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 52,53, H 5,11, N 12,90.
Gef. C 52,63, H 5,33, N 13,16.

N-Benzoyl-2-(2'-piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (II): Eine Lösung von 0,205 g (0,001 Mol) 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (I) in 3 ml Benzol wurde mit 6 ml n-NaOH, sodann unter Kühlen und Rühren mit 0,14 g (0,001 Mol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 1stdg. Rühren wurde die abgeschiedene Benzoylverbindung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 5 ml 50proz. Äthanol umkristallisiert: 0,19 g (61,6%), Schmp. 165—166°.

$C_{20}H_{23}NO_2$. Ber. C 77,63, H 7,49, N 4,53. Gef. C 77,62, H 7,72, N 4,71.

O-Benzoyl-2-(2'-piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (III): Eine Lösung von 0,618 g (0,002 Mol) N-Benzoyl-2-(2'-piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (II) in 10 ml 20proz. alkohol. Salzsäure wurde 1 Stde. gekocht, sodann das Gemisch im Vak. zur Trockne verdampft, die gewonnene glasige Substanz in 10 ml Wasser gelöst und mit 5 n NaOH auf pH 10 eingestellt. Das sofort ausgeschiedene ölige Produkt wurde dreimal mit je 5 ml $CHCl_3$ extrahiert, die Extrakte eingeengt und verdampft; die umgelagerte Verbindung war eine gelbliche, zähflüssige, stark basische Flüssigkeit.

Das auf übliche Weise abgeschiedene *Pikrat* wies einen Schmp. von 195—197° auf.

$C_{20}H_{23}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 57,99, H 4,87, N 10,40.
Gef. C 58,08, H 5,09, N 10,32.

p-Nitrophenyloxazinderivat (IV) des 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylalkohols: Die Lösung von 0,205 g (0,001 Mol) 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (I) und 0,151 g (0,001 Mol) p-Nitrobenzaldehyd in 1 ml heißem Chlorbenzol wurde 3 Stdn. so gekocht, daß inzwischen 20 ml Chlorbenzol vom Reaktionsgemisch abdestilliert wurden, wobei die abdestillierte Lösungsmittelmenge fortwährend ersetzt wurde. Endlich wurde die Lösung im Vak. zur Trockne verdampft und die gewonnene kristallinische Substanz aus 28 ml Methanol umkristallisiert: 0,27 g (80%), Schmp. 139—141°.

$C_{20}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 70,98, H 6,55, N 8,28. Gef. C 70,86, H 6,75, N 8,41.

2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylchlorid-hydrochlorid (XII): Die Lösung von 2,05 g (0,01 Mol) 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (I) in 15 ml Thionylchlorid wurde mit 5 Tropfen Wasser versetzt, 30 Min. gekocht, die Lösung in Vak. zur Trockne verdampft, die gewonnene Substanz in 10 ml Äthanol gelöst und wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand in 10 ml heißem Äthanol gelöst und nach vorsichtiger Zugabe von 25 ml Äther kristallisiert: 2,1 g (81%), Schmp. 210—211°.

$C_{13}H_{18}NCl \cdot HCl$. Ber. C 60,00, H 7,36, N 5,38, Cl 27,25.
Gef. C 60,18, H 7,29, N 5,50, Cl 26,89.

Pikrat: Die Lösung von 0,2 g 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylchlorid-hydrochlorid (XII) in 3 ml Wasser wurde mit einer gesättigten Kaliumcarbonatlösung auf pH 10 gebracht, sodann dreimal mit je 5 ml Äther extrahiert. Nach Trocknen und Einengen ergaben sich 0,16 g eines beinahe farblosen Öles, welches auf die übliche Weise zum *Pikrat* umgewandelt wurde. Schmp. 185—186°.

$C_{13}H_{18}ClN \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 50,38, H 4,67, N 12,09.
Gef. C 50,61, H 4,72, N 12,33.

Benzoyl-2-(2'-piperidyl)-2-phenyläthylchlorid: Eine Lösung von 0,52 g (0,002 Mol) 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylchlorid-hydrochlorid (XII) in 8 ml Wasser wurde mit 10 ml Benzol und 0,42 g (0,003 Mol) Benzoylchlorid und 8 ml n-NaOH versetzt. Nach 2stdg. Schütteln wurde die Benzolphase abgetrennt. Nach Trocknen und Einengen ergaben sich 0,58 g einer kristallinischen Substanz, die aus 10 ml Benzin umkristallisiert wurde: 0,42 g (65%), Schmp. 97—98°.

$C_{20}H_{22}ClNO$. Ber. C 73,26, H 6,76, N 4,27. Gef. C 73,08, H 6,95, N 4,57.

Ringschlußversuch mit 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylchlorid: Auf die unter Punkt A. bzw. B. in der threo-Reihe beschriebene Weise wurden die Ausgangssubstanzen isoliert. Zur Identifizierung wurden das Pikrat und das Hydrochlorid hergestellt.

Verbindungen mit threo-Konfiguration

Der *α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäuremethylester (XXI)* wurde nach *Rometsch* hergestellt.

Pikrat: Schmp. 197—199°.

$C_{14}H_{19}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 51,94, H 4,79, N 12,11.
Gef. C 52,18, H 4,89, N 12,40.

Benzoyl-α-(2-piperidyl)-phenylessigsäuremethylester: Eine Lösung von 0,538 g (0,002 Mol) α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäuremethylester (XXI) in 10 ml Benzol wurde mit 10 ml n-NaOH und 0,42 g (0,003 Mol) Benzoylchlorid versetzt und 2 Stdn. geschüttelt. Die Benzolphase wurde abgetrennt; nach Trocknen und Einengen blieb ein gelbes zähflüssiges Öl zurück, welches mit 3 ml Benzin 20 Min. gekocht wurde. Nach Abkühlen wurden die Kristalle abgesaugt: 0,5 g (77%), Schmp. 133—134°.

$C_{21}H_{23}NO_3$. Ber. C 74,75, H 6,87, N 4,15. Gef. C 74,92, H 6,88, N 4,36

α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäure: Für die Analyse und für die *pK*-Messung wurde die Substanz nach *Rometsch* hergestellt und gereinigt: Schmp. 255—257°.

$C_{13}H_{17}NO_2$. Ber. C 71,20, H 7,81, N 6,39. Gef. C 71,10, H 7,90, N 6,45.

α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäure-hydrochlorid: Die Lösung von 0,219 g (0,001 Mol) α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäure in 20 ml n-HCl wurde in Vak. zur Trockne gebracht und die gewonnene kristallinische Substanz aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. 227—229°.

$C_{13}H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Ber. C 61,01, H 7,09, N 5,47, Cl 13,85.
Gef. C 61,11, H 7,29, N 5,57, Cl 13,58.

2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (V): A. 11,65 g (0,05 Mol) α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäuremethylester (XXI) wurde auf die bei der erythro-Reihe beschriebenen Weise reduziert und die gewonnene kristallinische Substanz (9,3 g) aus 95 ml Benzin umkristallisiert: 7,2 g (70,7%), Schmp. 86—88°.

$C_{13}H_{19}NO$. Ber. C 76,05, H 9,33, N 6,82. Gef. C 76,25, H 9,46, N 6,89.

B. Die Reduktion des nach *Panizzon*[1] hergestellten α-(2-Piperidyl)-phenylessigsäuremethylesters führte auf die oben beschriebenen Weise zu einem Gemisch von stereoisomeren Aminoalkohol-racematen. 2,2 g dieses Gemisches wurden auf einer *Brockmann*schen Aluminiumoxydsäule chromatographiert. Nach Eluieren erhielt man mittels eines 30proz. Benzol enthaltenden Petroläthers 0,4 g kristallinische Substanz. Aus Benzin umkristallisiert: 0,32 g, Schmp. 86°.

Pikrat: Schmp. 187—188°.

$C_{13}H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 52,53, H 5,11, N 12,90.
Gef. C 52,62, H 5,34, N 12,98.

N-Benzoyl-2-(2'-piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (VI): Eine Lösung von 0,41 g (0,002 Mol) 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (V) in 10 ml Benzol wurde mit 10 ml n-NaOH und 0,28 g (0,002 Mol) Benzoylchlorid versetzt, sodann 2 Stdn. geschüttelt. Die Benzolphase wurde getrocknet und eingeengt, sodann die gewonnene kristallinische Substanz aus 4 ml 50proz. Äthanol umkristallisiert: 0,41 g (66,5%), Schmp. 140—142°.

$C_{20}H_{23}NO_2$. Ber. C 77,63, H 7,49, N 4,53. Gef. C 77,47, H 7,48, N 4,67.

O-Benzoyl-2-(2'-piperidyl)-2-phenyläthylalkohol-hydrochlorid (VII): 0,309 g (0,001 Mol) N-Benzoyl-2-(2'-piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (VI) wurden mit 5 ml 30proz. alkohol. Salzsäure bis zum Sieden erwärmt, sodann in Vak. eingedampft. Die gewonnene Substanz wurde in 2 ml heißem Aceton gelöst und durch vorsichtige Zugabe von 4 ml Äther kristallisiert: 0,23 g (66,5%); Schmp. 185—187°.

$C_{20}H_{23}NO_2 \cdot HCl$. Ber. C 69,45, H 6,99, Cl 10,25.
Gef. C 69,42, H 6,86, Cl 10,39.

p-Nitrophenyloxazinderivat (VIII) des 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylalkohols: 0,205 g (0,001 Mol) 2-(2'-Piperidyl)-phenyläthylalkohol (V) wurden mit p-Nitrobenzaldehyd auf die bei der erythro-Reihe beschriebene Weise kondensiert und das Rohprodukt aus einem Gemisch von Methanol und Äthanol umkristallisiert: 0,22 g (65,5%); Schmp. 180—181°.

$C_{20}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 70,98, H 6,55, N 8,28.
Gef. C 71,08, H 6,47, N 8,31.

2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylchlorid-hydrochlorid (XIII): 2,05g (0,01 Mol) 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylalkohol (V) wurde mit Thionylchlorid auf die

bei der erythro-Reihe beschriebene Weise versetzt und das gewonnene kristallinische Produkt aus einem Gemisch von 5 ml Äthanol und 7 ml Äther umkristallisiert: 1,85 g (71%); Schmp. 220—222°.

$C_{13}H_{18}ClN \cdot HCl$. Ber. C 60,00, H 7,36, Cl 27,25.
Gef. C 59,88, H 7,42, Cl 27,13.

Pikrat: Schmp. 169—171°.

$C_{13}H_{18}ClN \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 50,38, H 4,67, N 12,09.
Gef. C 50,47, H 4,74, N 12,30.

Benzoyl-2-(2'-piperidyl)-2-phenyläthylchlorid: Auf die bei der erythro-Reihe beschriebene Weise hergestellt; Schmp. 132—133°.

$C_{20}H_{22}ClNO$. Ber. C 73,26, H 6,76, N 4,27. Gef. C 73,50, H 6,70, N 4,43.

7-Phenyl-1-azabicyclo[0.2.4]octan (XIV): A. Eine Lösung von 0,52 g (0,002 Mol) 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylchlorid-hydrochlorid (XIII) in 5 ml Wasser wurde bei 10° mit 5 n NaOH alkalisch gemacht und zweimal mit je 10 ml Xylol extrahiert. Die Xylol-lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, sodann 30 Min. gekocht, im Vak. eingeengt und mit Äther extrahiert. Der in Äther unlösliche Rückstand (0,21 g) bestand aus der Ausgangssubstanz.

Nach Einengen der Ätherlösung blieben 0,14 g Öl zurück (auf Abspaltung von 1 Mol Salzsäure berechnet: 77% Ausb.). Beim Destillieren des Öls bei 2 Torr war der Sdp. 130—140° (Badtemp.): farbloses Öl.

$C_{13}H_{17}N$. Ber. C 83,37, H 9,15, N 7,48. Gef. C 83,02, H 9,17, N 7,50.

Pikrat: Schmp. 145—146°.

$C_{13}H_{17}N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 54,81, H 4,84, N 13,46.
Gef. C 55,05, H 4,79, N 13,69.

B. Eine Lösung von 1,3 g (0,005 Mol) 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyläthylchlorid-hydrochlorid (XIII) in 90 ml Wasser wurde mit 10 ml n NaOH versetzt und unter ständigem Rühren 30 Min. in einem heißen Wasserbad gehalten. Nach Abkühlen wurde das Gemisch mit Kaliumcarbonat gesättigt und dreimal mit je 30 ml Äther extrahiert, die Ätherlösung getrocknet und eingeengt. Das gewonnene Öl wurde bei 2 Torr aus einem Bad von 130 bis 140° abdestilliert: 0,56 g (60,5%).

Pikrat: Gleich dem unter A. beschriebenen Pikrat.

Hydrochlorid: Schmp. 235—237°.

$C_{13}H_{17}N \cdot HCl$. Ber. C 69,78, H 8,12, N 6,26.
Gef. C 69,72, H 8,14, N 6,40.

Bestimmung der Geschwindigkeit der Bildung des Azabicyclooctans (XIV)

0,260 g (0,001 Mol) 2-(2'-Piperidyl)-2-phenyl-äthylchlorid-hydrochlorid wurden mit 50 ml Dioxan und 2 ml n-NaOH in einem Meßkolben versetzt, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt, in zehn gleiche Teile geteilt und gleichzeitig in einen Thermostat von 65° eingetragen. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen, mit 5proz. HNO_3 sauer gemacht und die Chloridkonzentrationen titrimetrisch nach *Volhard* bestimmt.

Tabelle 1. Die nach der Formel $k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{A_0}{A_0 - x}$ berechneten k-Werte

Minuten	20	30	40	50	60
k	0,049	0,052	0,051	0,053	0,048

Bestimmung der ΔpK-Werte der Aminosäuren

Die Aminosäureepimeren wurden mit einem Radiometer PHH 22 mit Hilfe von Glas- und gesättigter Kalomelelektrode gemessen. Die ΔpK-Werte wurden aus Titrationskurven berechnet.

Wir fühlen uns Herrn Dr. Chem. Ing. *K. Thiele* für die Überlassung dieses Gebietes und für die anregende Diskussion, ferner Herrn Dr. *M. Beck* für die pK-Bestimmungen sehr zu Dank verpflichtet.

Wir danken für die Analysen Frau *L. Kornélia Láng* und *B. Gizella Bozóki*, für die wertvolle Mitwirkung Herrn *András Gajdacsi*.

Synthesen von Heterocyclen, 26. Mitt.:

Eine Synthese von Cyclen-4-pyridazoncarbonsäuren-(3)

Von

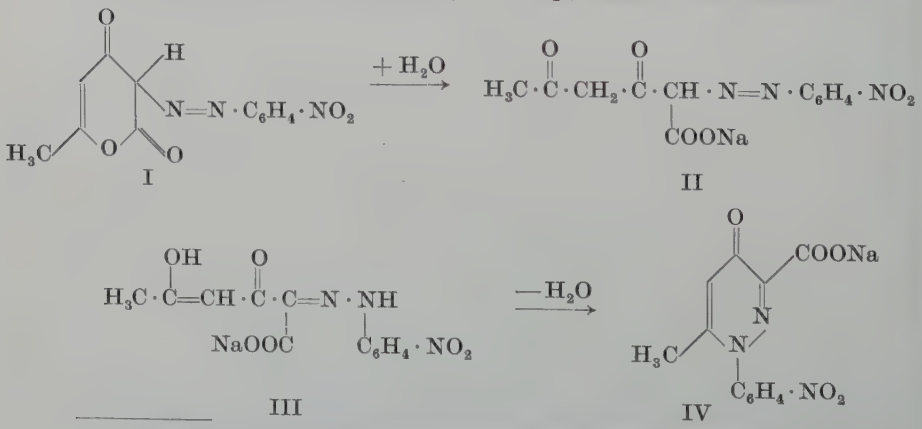
E. Ziegler[1] **und E. Nölken**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 30. August 1960)

Azokörper der 4-Hydroxy-2-pyrono-cyclene lassen sich in Gegenwart von alkohol. Lauge in Cyclen-4-pyridazon-carbonsäuren-(3)[2] (85—95% d. Th.) umwandeln.

Es sind relativ wenig Derivate des 4-Pyridazons bekannt. Einige hat *J. F. Morgan*[3] durch Umwandlung von Azokörpern des 2,4-Pyronons unter dem Einfluß von Alkalien dargestellt. So bildet sich z. B. aus 3,4-Dihydro-6-methyl-3-p-nitrophenylazo-1,2-pyran-2,4-dion I über die mutmaßlichen Zwischenprodukte II und III in glatter Reaktion die 1,4-Dihydro-6-methyl-1-(p-nitrophenyl)-4-oxopyridazin-3-carbonsäure IV.



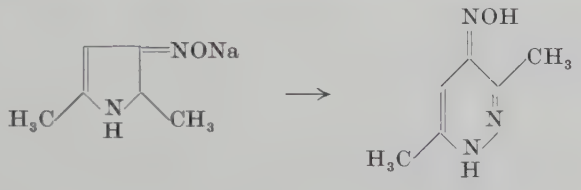
I II III IV

[1] Herrn Prof. Dr. *O. Dischendorfer* mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

[2] Auszug aus der Dissertationsarbeit von *E. Nölken*, Univ. Graz, Juli 1958.

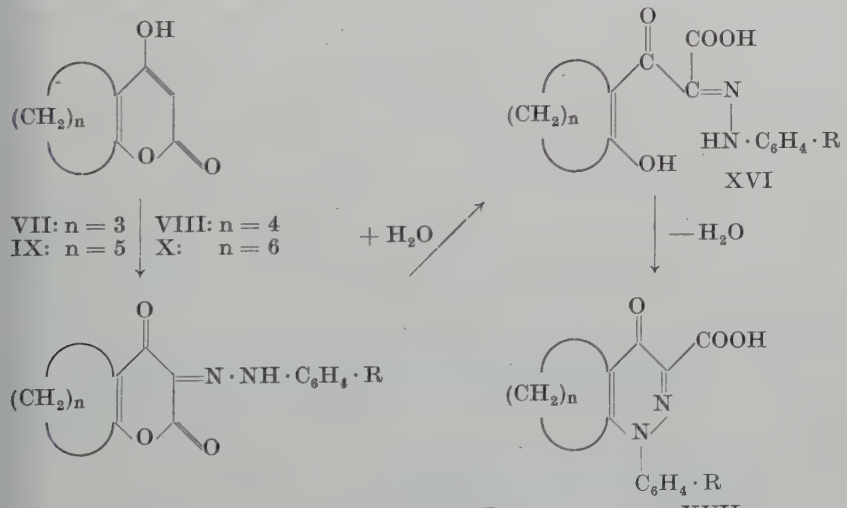
[3] J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2253 (1948).

Ein weiteres Pyridazonderivat kann nach *T. Ajello, A. Miraglia* und *R. Torcetta*[4] aus dem Pyrrol V mit Hydrazinhydrochlorid erhalten werden. Versuche der Autoren, das Oxim VI zu hydrolysieren, schlugen jedoch fehl.



V VI

Mit den 2,4-Pyrononen konstitutionell verwandt sind die von *E. Ziegler, H. Junek* und *E. Nölken*[5] entdeckten 4-Hydroxy-2-pyrono-cyclene. Es schien daher naheliegend, diese Verbindungen der von *J. F. Morgan*[3] beschriebenen Reaktionsfolge zu unterwerfen. Sie sind sehr reaktiv und lassen sich u. a. mit Diazoniumsalzen zu Azokörpern (XI—XV) umsetzen, die dann, wie hier beschrieben werden soll, der *Morgan*schen Reaktion leicht zuführbar sind.



VII: n = 3 | VIII: n = 4
IX: n = 5 | X: n = 6

XI	n = 3, R = H	XVII
XII	n = 4, R = H	XVIII
XIII	n = 4, R = NO_2 (p)	XIX
XIV	n = 5, R = H	XX
XV	n = 6, R = H	XXI

Eingehender untersucht haben wir das 4-Hydroxy-5,6-tetramethylen-2-pyron VIII (4-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrocumarin), das quantitativ

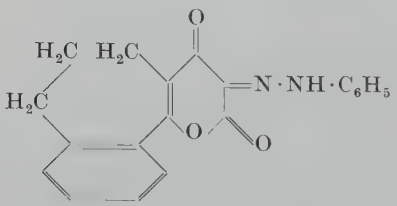
[4] Gazz. chim. ital. **77**, 525 (1947).
[5] Mh. Chem. **89**, 678 (1958).

zu den entsprechenden Azokörpern reagiert. Die analog gebauten Kupplungsprodukte des 4-Hydroxycumarins werden auf Grund ihrer Laugenunlöslichkeit allgemein als Triketochroman-hydrazone[6] formuliert, welche Annahme auch für die Verbindungen XI bis XV gerechtfertigt erscheint. Damit erklärt sich zwanglos der glatte Verlauf der Reaktion über die Hydrolysenprodukte vom Typ XVI zu den Cyclen-4-pyridazon-3-carbonsäuren (85—95% d. Th.).

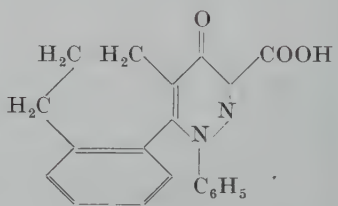
Die fast farblosen Endprodukte dieser durch Alkali bewirkten Umwandlung sind gut kristallisierende Substanzen, die sich in Bicarbonat lösen. Decarboxylierungsversuche brachten keinen Erfolg. Eine Veresterung der Carboxylgruppe gelang nur mit Hilfe von Diazomethan.

Die Cyclen-pyridazon-carbonsäuren XVIII und XIX bilden eine Brücke zu den Cinnolinen, deren Chemie[7] schon eingehender durchforscht ist.

Als weiteres Beispiel einer derartigen Umwandlung sei noch die der Benzolazo-Verbindung des 4-Hydroxy-2-oxo-benzo[a]pyrano[2,3-b]cycloheptadiens[8] (XXII) zu XXIII angeführt.



XXII



XXIII

Azokörper des 4-Hydroxycumarins sind nach *J. F. Morgan*[3] dieser Reaktion nicht zugänglich. Dies gilt, wie wir feststellen konnten, auch für analog gebaute Derivate des 1-Thio-4-hydroxy-cumarins, bei welchen wohl eine Aufspaltung des Heteroringes durch Alkali, allerdings unter gleichzeitiger Hydrolyse bis zur Stufe der Thiosalicylsäure erfolgt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der I. R. Geigy A.G. (Basel) durchgeführt, für die wir danken.

Experimenteller Teil

1. *3-Phenylazo-4-hydroxy-5,6-trimethylen-2-pyron (XI):* 0,4 g 4-Hydroxy-5,6-trimethylen-2-pyron VII werden mit der äquimolaren Menge Benzoldiazoniumsulfatlösung gekuppelt und das Reaktionsgemisch 1 Stde. bei 0°

[6] *Ch. F. Huebner* und *K. P. Link*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 99 (1945).

[7] *R. C. Elderfield*, Heterocyclic Compounds, Vol. **6**, S. 136 (zusammenfassende Darstellung), Wiley, New York 1957.

[8] *E. Ziegler, H. Junek* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **90**, 594 (1959).

stehen gelassen. Aus Äthanol braune Balken vom Schmp. 197—198° (u. Zers.) Ausb. 0,67 g (100% d. Th.).

$C_{14}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 65,61, H 4,72, N 10,93.
Gef. C 65,61, H 4,77, N 10,89.

2. *1-Phenyl-5,6-trimethylen-4-pyridazon-carbonsäure-(3) (XVII):* 0,2 g des Azokörpers XI löst man in 20 ml heißem Äthanol und fügt 2 ml n-NaOH zu. Nach einer Reaktionszeit von 7 Min. wird mit H_2O verdünnt und XVII mit HCl gefällt. Ausb. 0,17 g (85% d. Th.). Aus Äthanol lange Platten vom Schmp. 185°.

$C_{14}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 65,61, H 4,72, N 10,93.
Gef. C 65,43, H 4,78, N 10,85.

3. *3-Phenylazo-4-hydroxy-5,6-tetramethylen-2-pyron (XII):* Aus 2,6 g 4-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydrocumarin entstehen nach der Kupplung mit einer Diazoniumsalzlösung 4,4 g an XII. Aus Äthanol, Eisessig, Benzol, Essigester oder Trichloräthylen orangegefärbte Balken vom Schmp. 177°.

$C_{15}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 66,65, H 5,22, N 10,37.
Gef. C 66,77, H 5,26, N 10,29.

4. *1-Phenyl-5,6-tetramethylen-4-pyridazon-carbonsäure-(3) (XVIII):* 1,3 g Azokörper XII werden in 50 ml Äthanol gelöst und 0,2 g NaOH in 10 ml H_2O zugefügt. Man erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß und setzt XVIII mit HCl frei. Aus Äthanol, Butanol, Dioxan, Xylol oder Chlorbenzol farblose, lange Nadeln vom Schmp. 260° (u. Zers.) Ausb. 1,17 g (90% d. Th.).

$C_{15}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 66,65, H 5,22, N 10,37.
Gef. C 66,74, H 5,33, N 10,40.

5. *1-Phenyl-5,6-tetramethylen-4-pyridazon-carbonsäuremethylester-(3):* 0,8 g der Carbonsäure XVIII werden in 80 ml Anisol gelöst, auf 0° gekühlt und innerhalb einer Stde. allmählich eine äther. Diazomethanlösung (0,25 g Gehalt) zugesetzt. Nach einigen Stdn. destilliert man das Anisol im Vak. ab und reibt das verbleibende Öl mit Äther an. Ausb. 0,7 g (83% d. Th.). Aus wenig Isopropyläther sechseckige Platten vom Schmp. 136°.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 67,59, H 5,67, N 9,85.
Gef. C 67,74, H 5,64, N 9,83.

6. *3-(p-Nitrophenylazo)-4-hydroxy-5,6-tetramethylen-2-pyron (XIII):* Der auf die übliche Art aus VIII zugängliche Azokörper XIII kristallisiert aus Butanol oder Dioxan in Nadeln, aus Toluol oder Xylol in Spießen vom Schmp. 230° (u. Zers.) Ausb. quantitativ.

$C_{15}H_{13}N_3O_5$. Ber. C 57,14, H 4,16, N 13,33.
Gef. C 57,38, H 4,32, N 13,41.

7. *1-(p-Nitrophenyl)-5,6-tetramethylen-4-pyridazoncarbonsäure-(3) (XIX):* Die Umlagerung von XIII in XIX gelingt mit alkohol. Lauge innerhalb von 10 Min. Aus Alkohol, Xylol, Chlorbenzol oder Dioxan farblose Nadeln vom Schmp. 193°. Ausb. quantitativ.

$C_{15}H_{13}N_3O_5$. Ber. C 57,14, H 4,16, N 13,33.
Gef. C 57,47, H 4,11, N 13,05.

8. *1-(p-Nitrophenyl)-5,6-tetramethylen-4-pyridazon-carbonsäuremethylester-(3):* In diesem Falle wird die Veresterung der Carbonsäure XIX (1 g) mit Diazomethan in Tetrahydrofuran (60 ml) durchgeführt. Aus Benzol

sechseckige Platten, aus Aceton Balken vom Schmp. 203—204°. Ausb. 1,05 g (100% d. Th.).

$C_{16}H_{15}N_3O_5$. Ber. C 58,35, H 4,59, N 12,76.
Gef. C 58,46, H 4,59, N 12,84.

9. *3-Phenylazo-4-hydroxy-5,6-pentamethylen-2-pyron (XIV):* Aus 0,47 g 4-Hydroxy-5,6-pentamethylen-2-pyron IX werden 0,7 g (95% d. Th.) an Azoverbindung XIV erhalten. Aus Äthanol braune Plättchen vom Schmp. 159°.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 67,59, H 5,67. Gef. C 67,73, H 5,84.

10. *1-Phenyl-5,6-pentamethylen-4-pyridazon-carbonsäure-(3) (XX):* Aus 0,4 g XIV bilden sich nach einer Reaktionszeit von 40 Min. 0,38 g (95% d. Th.) Pyridazon-carbonsäure XX. Aus Äthanol farblose Nadeln, aus Dioxan Quader vom Schmp. 224° (u. Zers.).

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 67,59, H 5,67, N 9,85.
Gef. C 67,75, H 5,70, N 9,83.

11. *3-Phenylazo-4-hydroxy-5,6-hexamethylen-2-pyron (XV):* Die Kupplung des Cycloocten-pyronons-(2,4) (X) verläuft quantitativ. Aus wenig Äthanol gelbbraune Balken vom Schmp. 148,5°.

$C_{17}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 68,43, H 6,08, N 9,39.
Gef. C 68,33, H 6,12, N 9,38.

12. *1-Phenyl-5,6-hexamethylen-4-pyridazon-carbonsäure-(3) (XXI):* Die alkalisch-alkohol. Lösung des Azokörpers (0,3 g) wird 45 Min. zum Sieden erhitzt und XXI (0,27 g = 95% d. Th.) mit HCl gefällt. Aus Äthanol dünne, farblose Plättchen vom Schmp. 223—224° (u. Zers.).

$C_{17}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 68,43, H 6,08, N 9,39.
Gef. C 68,52, H 6,22, N 9,31.

13. *3-Phenylazo-4-hydroxy-2-oxo-benzo[a]pyrano[2,3-b]cycloheptadien (XXII):* 4-Hydroxy-2-oxo-benzo[a]pyrano[2,3-b]cycloheptadien[8] (0,2 g) reagiert mit Benzoldiazoniumsulfat quantitativ (0,29 g) zu XXII. Aus Äthanol rote, zu Sternchen verwachsene Balken vom Schmp. 187°.

14. *Pyridazon-carbonsäure XXIII:* 0,25 g des nicht weiter gereinigten Azokörpers XXII werden in 20 ml siedendem Äthanol mit 1 ml n-NaOH innerhalb von 20 Min. in XXIII umgelagert. Ausb. 0,22 g (88% d. Th.). Aus Äthanol bzw. Benzol farblose Prismen vom Schmp. 223°.

$C_{20}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 72,27, H 4,85, N 8,43.
Gef. C 72,36, H 4,98, N 8,50.

15. *3-Phenylazo-4-hydroxy-1-thiocumarin:* 0,4 g 4-Hydroxy-1-thiocumarin werden mit der entsprechenden Menge Diazoniumsalzlösung gekuppelt. Ausb. an gelbem Kupplungsprodukt 0,63 g (100% d. Th.). Aus Äthanol Kristallbüschel vom Schmp. 152°.

$C_{15}H_{10}N_2O_2S$. Ber. C 63,81, H 3,57, N 9,92, S 11,36.
Gef. C 63,55, H 3,57, N 10,00, S 11,27.

16. *2,2'-Dicarboxy-diphenyldisulfid:* Der unter 15. beschriebene Azokörper geht bei Behandeln mit heißer alkohol. Lauge nach 30 Min. in Lösung unter Bildung von Thiosalicylsäure, die in Form ihres bekannten *Disulfides* (65% d. Th.) isoliert werden kann. Aus Eisessig Kristalle vom Schmp. 287—288°.

$C_{14}H_{10}O_2S_2$. Ber. C 54,89, H 3,29. Gef. C 54,51, H 3,30.

Untersuchungen in den Systemen GeO_2—Na_2O, —K_2O und —Rb_2O

Von

A. Wittmann und Penelope Papamantellos

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule und dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1960)

Die Systeme GeO_2—Na_2O, —K_2O und —Rb_2O werden röntgenographisch und differentialthermoanalytisch untersucht. Die früher beschriebene Verbindung $Na_2Ge_4O_9$ (I) erweist sich als identisch mit dem von *J. F. White* und Mitarbeitern angegebenen $Na_4Ge_9O_{20}$. Von der dargestellten isotypen Kalium-Verbindung werden die Gitterkonstanten ermittelt. Im analogen Rubidium-System läßt sich ein isotypes Enneagermanat bisher nicht nachweisen. Einkristallaufnahmen von Natriumtetragermanat [$Na_2Ge_4O_9$ (II)] ergeben eine hexagonale Elementarzelle mit 6 Formeleinheiten $Na_2Ge_4O_9$. Ebenso werden von den isotypen Kalium- und Rubidiumtetragermanaten die Gitterparameter bestimmt. Im Natrium-System stellt offensichtlich das Enneagermanat die stabile Phase dar, während das Tetragermanat nur durch rasches Abkühlen aus der Schmelze erhalten wird. Bei den Kaliumgermanaten ist dagegen das Tetragermanat die stabile Phase.

Das System GeO_2—Na_2O wurde erstmals von *R. Schwarz*[1] untersucht, wobei durch thermische Analyse die Existenz des Metagermanats Na_2GeO_3 bestätigt werden konnte. Diese Verbindung hatte bereits *W. Pugh*[2] kristallographisch beschrieben, die Struktur wurde aber erst in letzter Zeit von *Y. Ginetti*[3] aufgeklärt. Eine spätere Bearbeitung des

[1] *R. Schwarz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2480 (1929).
[2] *W. Pugh*, J. Chem. Soc. [London] **1926**, 2828.
[3] *Y. Ginetti*, Bull. Soc. Chim. Belg. **63**, 460 (1954).

Zweistoffes durch *R. Schwarz* und *F. Heinrich*[4] führte zur Aufdeckung zweier weiterer, kongruent schmelzender Verbindungen der Zusammensetzung $Na_2Ge_2O_5$ und $Na_2Ge_4O_9$.

In der Folge wurde ein Na-Germanat durch langsames Abkühlen einer Schmelze aus GeO_2 und Na_2CO_3 im Verhältnis 4:1 gewonnen sowie durch Glühen des zeolithischen Natriumhydrogengermanat-hydrates[5, 6]. Röntgenogramme und Schmelzpunkte der so erhaltenen Produkte stimmen überein. Pulveraufnahmen abgeschreckter Schmelzen ($GeO_2/Na_2O = 4:1$) zeigen dagegen ein anderes Linienmuster, so daß das Bestehen zweier Tetragermanat-Modifikationen angenommen wurde. Nach dem seinerzeit vorgeschlagenen Reaktionsschema wandelt sich die aus abgeschreckten Schmelzen erhaltene, mit $Na_2Ge_4O_9$ (II) bezeichnete Verbindung durch Tempern irreversibel in das beim langsamen Abkühlen der Schmelze bzw. Glühen des Zeoliths entstehende Na-Germanat (Form I) um.

Auf Grund von Differentialanalyse (*DTA*), Gefüge- und Röntgenuntersuchungen gelangt *Ss. G. Tresswjatski*[7] zum Ergebnis, daß nur die Verbindungen Na_2GeO_3 und $Na_2Ge_4O_9$ auftreten, ein $Na_2Ge_2O_5$ jedoch nicht existiert.

Vor kurzem fanden *E. R. Shaw*, *J. F. Corwin* und *J. W. Edwards*[8] beim Studium hydrothermaler Reaktionen im System GeO_2—Na_2O neben der zeolithischen Na-Verbindung und einem weiteren, nicht identifizierten Konstituenten (Hydrat) ein als $Na_2Ge_4O_9$ formuliertes Germanat. *J. F. White*, *E. R. Shaw* und *J. F. Corwin*[9] isolierten Einkristalle dieses wasserfreien Germanats und bestimmten aus *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen die Elementarzelle. Dabei ergab sich, daß die Röntgendaten und Dichtewerte nur mit einer Formel $Na_4Ge_9O_{20}$ vereinbar sind; d. h. anstatt des Tetragermanats $Na_2Ge_4O_9$ (I) tritt ein Enneagermanat gemäß $GeO_2/Na_2O = 4{,}5$ auf.

$Na_2Ge_4O_9$ und $Na_4Ge_9O_{20}$ unterscheiden sich demnach in ihrem Na_2O-Gehalt mit 12,91 bzw. 11,64% sehr wenig, was den Aussagewert der thermischen Analysen stark einschränkt. Die relativ weit auseinander liegenden Meßpunkte reichen keinesfalls aus, die primär ausfallende Verbindung eindeutig einem Tetra- oder Enneagermanat zuzuordnen. Zudem neigen die Schmelzen auf der GeO_2-reichen Seite stark zur Glasbildung,

[4] *R. Schwarz* und *F. Heinrich*, Z. anorg. Chem. **205**, 43 (1932).

[5] *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **84**, 701 (1953) und **85**, 558 (1954).

[6] *A. Wittmann* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).

[7] *Ss. G. Tresswjatski*, Ber. Akad. Wiss. UkrSSR. **1958**, 295.

[8] *E. R. Shaw*, *J. F. Corwin* und *J. W. Edwards*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1536 (1959).

[9] *J. F. White*, *E. R. Shaw* und *J. F. Corwin*, Analyt. Chem. **31**, 315 (1959).

was die Gleichgewichtseinstellung erschwert und örtliche Konzentrationsunterschiede nach sich zieht.

Über das System GeO_2—K_2O sind wir durch thermoanalytische Untersuchungen von *R. Schwarz* und *F. Heinrich*[4] sowie *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*[10] unterrichtet. Nach dem Zustandsdiagramm bestehen die unzersetzt schmelzenden Verbindungen K_2GeO_3 und $K_2Ge_4O_9$. In Analogie zu den Na-Germanaten konnte das Tetragermanat sowohl durch Zusammenschmelzen von GeO_2 und K_2CO_3 im Verhältnis 4:1 als auch durch Glühen des Kalium-Zeoliths dargestellt werden. Die Identität ergab sich aus dem Vergleich von Schmelzpunkt, Dichte und Röntgenogramm. Ferner wurde festgestellt, daß die Linienmuster für $Na_2Ge_4O_9$ (II), $K_2Ge_4O_9$ und das in gleicher Weise hergestellte $Rb_2Ge_4O_9$ übereinstimmen, was eine Isotypie dieser Verbindungen nahelegt[5].

Eine von *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*[11] aus Lösungen von GeO_2 und KCl bei einem pH∼9 isolierte, dem Kaliumsalz der Pentagermaniumsäure zugeschriebene Verbindung $K_2Ge_5O_{11}$ wurde als K-Zeolith $K_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$ identifiziert[6], gehört demnach nicht zum wasserfreien System.

Es war deshalb von Interesse, die im Bereiche GeO_2/Me_2O∼4 liegenden Verbindungen näher zu untersuchen.

Das System GeO_2—Na_2O

Ein Vergleich der Röntgendaten früher untersuchter Proben[5] mit den Angaben von *J. F. White* und Mitarbeitern[9] zeigt, daß das als $Na_2Ge_4O_9$ (I) bezeichnete Germanat mit $Na_4Ge_9O_{20}$ identisch ist. Die für unser Präparat ermittelten Gitterparameter sind Tabelle 1 zu entnehmen; sie stimmen mit jenen der oben angeführten Autoren überein.

Tabelle 1. Gitterparameter (kX. E.) und Dichte der Tetra- und Enneagermanate

	a	c	c/a	$\rho_{R\bar{o}}$	$\rho_{pykn.}$
$Na_4Ge_9O_{20}$	$14{,}9_8$	$7{,}38_2$	$0{,}49_3$	4,31	4,27
$K_4Ge_9O_{20}$	$15{,}6_9$	$7{,}54_0$	$0{,}48_1$	4,05	4,02
$Na_2Ge_4O_9$	$11{,}2_6$	$9{,}61_7$	$0{,}85_4$	4,53	4,45
$K_2Ge_4O_9$	$11{,}7_9$	$9{,}75_0$	$0{,}82_7$	4,35	4,35 (4,12)[10]
$Rb_2Ge_4O_9$	$12{,}0_1$	$9{,}81_7$	$0{,}81_7$	4,92	4,85

Es bestand nun die Frage, ob $Na_2Ge_4O_9$ (II) als Tetragermanat oder als Modifikation des Enneagermanats anzusprechen ist.

Die Proben wurden durch Zusammenschmelzen entsprechender Mischungen aus Germaniumdioxyd (Quarzform) und wasserfreien Alkali-

[10] *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 784 (1930).
[11] *A. Tchakirian* und *G. Carpéni*, C. r. acad. sci. Paris **226**, 1094 (1948).

carbonaten im Platintiegel (ca. 10 min bei 1200° C) gewonnen. Die neuen Ansätze (1—3 g) der Pulvermischungen aus GeO_2 und Soda lagen bei einem Verhältnis 3,5—4,5:1; die Abkühlung der Schmelzen erfolgte im abgeschalteten Ofen (ca. 10°/min). Wir beobachteten innerhalb der meist glasig erstarrten Masse kristalline Bereiche. Die Pulveraufnahmen sämtlicher bei 600—700° C getemperten Proben zeigten das Linienmuster des Na-Enneagermanats. Auch nach Entwässerung des Na-Zeoliths läßt sich stets nur die Bildung des Enneagermanats beobachten.

$Na_2Ge_4O_9$ (II) erhält man dagegen allein aus abgeschreckten Schmelzen, und zwar bevorzugt bei der stöchiometrischen Zusammensetzung $GeO_2/Na_2O = 4:1$. Eine Temperung von wenigen Minuten bei etwa 700° C führt $Na_2Ge_4O_9$ (II) in das Enneagermanat über.

Aus dem Schmelzkuchen der abgeschreckten Produkte ($GeO_2/Na_2O = 4:1$) konnten nunmehr Einkristalle von nadelförmigem Habitus isoliert und *DK*- sowie *Weissenberg*-Aufnahmen gemacht werden. Damit läßt sich der Nachweis erbringen, daß tatsächlich ein Natriumtetragermanat vorliegt. Die Diagramme können mit einer hexagonalen Elementarzelle einwandfrei indiziert werden (Tab. 1). Systematische Auslöschungen scheinen nur für die (000*l*)-Interferenzen zu bestehen. Auf Grund der Rönt-

Tabelle 2. Auswertung einer *DK*-Aufnahme von $Na_2Ge_4O_9$ (CrKα-Strahlung)

Äquator:

(*hki*0)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(*hki*0)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
$(11\bar{2}0)$	41,3	41,1	st	$(60\bar{6}0)$	495,4	494,8	sst
$(20\bar{2}0)$	55,0	56,1	ss	$(52\bar{7}0)$	536,6	535,8	m
$(21\bar{3}0)$	96,3	96,0	ss	$(44\bar{8}0)$	660,5	659,5	ss
$(30\bar{3}0)$	123,8	122,6	ss	$(70\bar{7}0)$	674,2	674,3	s
$(22\bar{4}0)$	165,2	165,4	ms	$(62\bar{8}0)$	715,5	714,5	s
$(31\bar{4}0)$	178,9	178,6	sss	$(63\bar{9}0)$	866,8	865,8	mst
$(41\bar{5}0)$	288,9	287,9	m	$(80\bar{8}0)$	880,6	879,0	m
$(33\bar{6}0)$	371,5	370,6	ss				

1. Schichtlinie:

(*hkil*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(*hkil*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
$(11\bar{2}1)$	55,4	54,0	st	$(43\bar{7}1)$	523,2	522,1	s
$(21\bar{3}1)$	110,5	109,9	mst	$(52\bar{7}1)$	550,8	549,1	m
$(22\bar{4}1)$	179,3	178,6	sst	$(62\bar{8}1)$	605,8	604,4	ss
$(32\bar{5}1)$	275,6	275,6	s	$(44\bar{8}1)$	674,6	674,9	sst
$(41\bar{5}1)$	303,1	302,3	sss	$(70\bar{7}1)$	688,4	687,6	ms
$(33\bar{6}1)$	385,6	385,7	ms	$(62\bar{8}1)$	729,7	730,3	sss
$(42\bar{6}1)$	399,4	398,9	s	$(71\bar{8}1)$	798,5	798,1	st
$(51\bar{6}1)$	440,7	439,7	s	$(63\bar{9}1)$	881,0	879,7	mst

gendichte $\rho_{Rö} = 4{,}53$ und experimentell bestimmten Dichte $\rho_{pykn} = 4{,}45$ findet man sehr genau 6 Formeleinheiten $Na_2Ge_4O_9$ in der Zelle. In Tab. 2 sind die Röntgendaten für Äquator und 1. Schichtlinie der *DK*-Aufnahme wiedergegeben.

Im Lichte der neuen Befunde ist die exotherme Reaktion, die sich in der *DTA*-Kurve des Na-Zeoliths bei 550° C abzeichnet, daher der Bildung von Enneagermanat [früher $Na_2Ge_4O_9$ (II)] zuzuschreiben (Abb. 1 a).

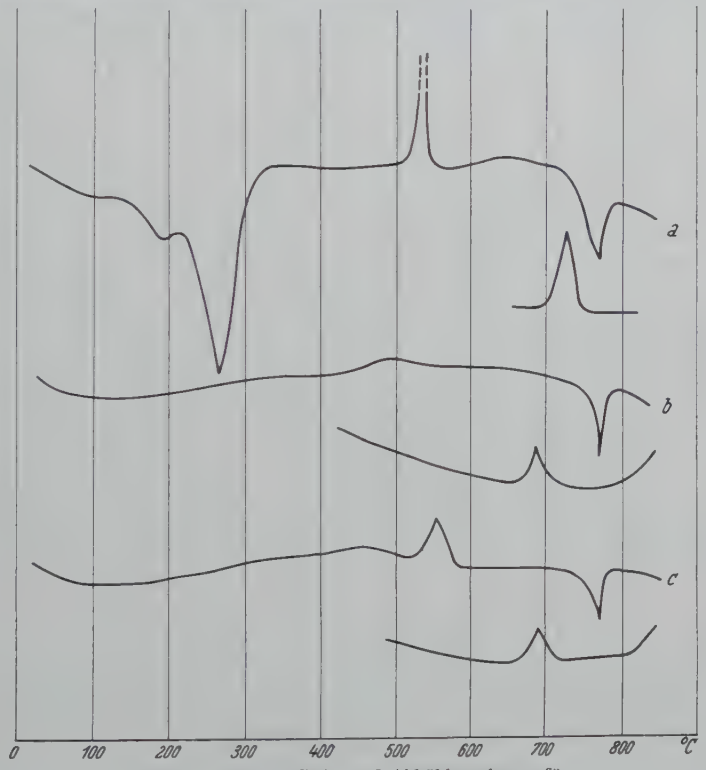


Abb. 1. *DTA*: Aufheiz- und Abkühlungskurve für
a) $Na_2HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$
b) $Na_4Ge_9O_{20}$
c) $Na_2Ge_4O_9$

In dem auf 850° C erweiterten Meßbereich kann beim Erhitzen des Zeoliths lediglich eine endotherme Reaktion bei 770° C festgestellt werden, die wegen der Übereinstimmung mit der eutektischen Temperatur auf das Vorhandensein von Restschmelze schließen läßt[12]. Auch die einheitliche Verschiebung der Reaktionstemperatur auf der Abkühlungskurve (Unterkühlung) spricht dafür.

[12] In der Literatur wird das Eutektikum, bestehend aus Na_2GeO_3 und $Na_4Ge_9O_{20}$, den Konstituenten Na_2GeO_3 und $Na_2Ge_4O_9$ zugeschrieben.

Ansätze mit einem Verhältnis $GeO_2/Na_2O = 5{,}5:1$ (Enneagermanat + GeO_2) zeigen dementsprechend in diesem Temperaturbereich keine Reaktion.

Röntgen-Hochtemperaturaufnahmen lassen erkennen, daß zumindest bis 850° C das Enneagermanat stabil bleibt. Mit zunehmender Temperatur wird das c/a-Verhältnis kleiner. Daß selbst beim Erhitzen von Enneagermanat bei 770° C noch etwas Restschmelze gefunden wird, soll nicht in dem Sinne gedeutet werden, daß etwa die Formel für dieses Germanat unsicher ist. Man muß vielmehr — wie schon angedeutet — eine geringfügige Konzentrationsverschiebung infolge Tendenz zur Glasbildung annehmen (Abb. 1 b).

Bemerkenswert ist der Kurvenverlauf für das aus einer abgeschreckten Schmelze hergestellte Tetragermanat (Abb. 1 c). Bei etwa 540° C tritt eine exotherme Reaktion ein, die für den Übergang von Tetragermanat in Enneagermanat charakteristisch ist. Außerdem findet man die mit dem Auftreten von Restschmelze verknüpfte Reaktion bei 770° C, was hier nicht überraschend ist. Beim Abkühlen fehlt dagegen jeder Hinweis auf eine Rückbildung von Tetragermanat. Demnach handelt es sich hier um eine irreversible Umwandlung von $Na_2Ge_4O_9$ in $Na_4Ge_9O_{20}$. Auffallend ist, daß die Reaktion etwa bei der gleichen Temperatur erfolgt wie die Bildung des Enneagermanats aus dem Zeolith. Ferner wurde bisher keine Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion beobachtet, wie man dies bei einer metastabilen Phase erwarten sollte.

Demnach bleibt für ein stabiles Existenzgebiet des $Na_2Ge_4O_9$ im System GeO_2—Na_2O lediglich der unmittelbare Bereich unterhalb der Liquiduslinie.

Das System GeO_2—K_2O

Nach Feststellung der Isotypie des Kaliumtetragermanats und der entsprechenden Na-Verbindung konnte das Pulverdiagramm von $K_2Ge_4O_9$ mit einer hexagonalen Zelle glatt indiziert werden (Tab. 1 und 3)[13].

Wie schon erwähnt, erhält man das Tetragermanat aus der Schmelze bzw. durch Glühen des K-Zeoliths über 700° C. Eine Untersuchung des Gebietes oberhalb 600° C, wo in der *DTA*-Kurve des Zeoliths eine stark exotherme Reaktion beobachtet wird, ergab nunmehr, daß diese nicht der Bildung des Kaliumtetragermanats, sondern wieder eines Enneagermanats zuzuschreiben ist (Abb. 2 a). Pulveraufnahmen von Produkten, die zwischen 600 und 700° C getempert wurden, weisen nämlich eindeutig

[13] Verwendete Wellenlänge für $CrK\alpha = 2{,}287$ kX. E. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß im Tabellenwerk *Landolt-Börnstein* (Atom- und Molekularphysik 1. Teil, S. 216) der gleiche Zahlenwert fälschlicherweise in Å angegeben ist.

das zu Natriumenneagermanat analoge Linienmuster auf. In der Folge zeigte sich, daß dieses K-Enneagermanat auch aus der Schmelze erhalten werden kann, doch fanden wir beim weiteren Erhitzen der Schmelze wie des Zeoliths wieder eine Reaktion zu Tetragermanat. Diese macht sich in der *DTA*-Kurve bei rund 730° C bemerkbar, ist aber nur mit einer unerheblichen Reaktionswärme verknüpft. Die röntgenographisch leicht nachweisbare Reaktion kommt gelegentlich in der *DTA* nicht zum Ausdruck. Man muß beachten, daß diese Methode bei Anwendung auf ursprünglich wasserhaltige Produkte mit einigen Unsicherheiten belastet

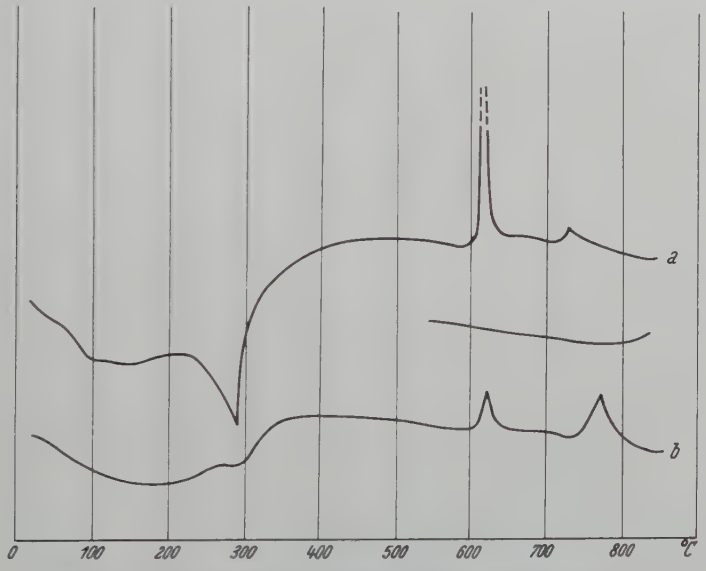


Abb. 2. *DTA* a) Aufheiz- und Abkühlungskurve für $K_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$
b) Aufheizkurve für $Rb_3HGe_7O_{16} \cdot 4\,H_2O$

ist. Wir fanden ferner, daß diese Reaktion manchmal stark verzögert abläuft, besonders wenn man unmittelbar von auf dem Schmelzwege hergestelltem $K_4Ge_9O_{20}$ ausgeht. Einmal gebildetes K-Tetragermanat geht beim Abkühlen nicht in K-Enneagermanat über, was auf eine irreversible Reaktion des Enneagermanats zu Tetragermanat und Germaniumdioxyd schließen läßt. Röntgenographisch kann man das neben Tetragermanat gebildete GeO_2 (Quarzform) an der (101)-Interferenz gerade noch identifizieren.

Die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung fast gleichartigen Tetra- und Enneagermanate verhalten sich im System GeO_2—Na_2O einerseits und GeO_2—K_2O andrerseits demnach merklich verschieden. Im Gegensatz zum $Na_2Ge_4O_9$ ist das isotype $K_2Ge_4O_9$ stabil.

Tabelle 3. Auswertung der Pulveraufnahme von $K_2Ge_4O_9$ (CrKα-Strahlung)

(*hkil*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(*hkil*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
$(10\bar{1}0)$	12,5	—	—	$(33\bar{6}0)$	338,6	—	—
$(10\bar{1}1)$	26,3	—	—	$(42\bar{6}0)$	351,1	—	—
$(11\bar{2}0)$	37,6	37,7	m	$(33\bar{6}1)$	352,3	—	—
$(20\bar{2}0)$	50,2	—	—	$(10\bar{1}5)$	355,8	—	—
$(11\bar{2}1)$	51,4	51,4	m	$(32\bar{5}3)$	361,8	—	—
(0002)	54,9	55,3	ss	$(42\bar{6}1)$	364,9	—	—
$(20\bar{2}1)$	63,9	—	—	$(50\bar{5}2)$	368,4	368,1	sss
$(10\bar{1}2)$	67,5	—	—	$(22\bar{4}4)$	370,2	—	—
$(21\bar{3}0)$	87,8	—	—	$(11\bar{2}5)$	380,9	—	—
$(11\bar{2}2)$	92,5	92,9	s	$(31\bar{4}4)$	382,7	—	—
$(21\bar{3}1)$	101,5	102,1	ss	$(41\bar{5}3)$	386,9	386,7	sss
$(20\bar{2}2)$	105,1	105,5	ss	$(51\bar{6}0)$	388,7	—	—
$(30\bar{3}0)$	112,7	113,0	ss	$(20\bar{2}5)$	393,4	393,4	mst
$(30\bar{3}1)$	126,6	—	—	$(33\bar{6}2)$	393,5		
$(10\bar{1}3)$	136,1	135,9	sss	$(51\bar{6}1)$	402,5	—	—
$(21\bar{3}2)$	142,7	142,8	ms	$(42\bar{6}2)$	406,0	—	—
$(22\bar{4}0)$	150,5	150,8	ss	$(40\bar{4}4)$	420,3	420,1	sss
$(11\bar{2}3)$	161,2	161,6	st	$(21\bar{3}5)$	431,0	431,1	ss
$(31\bar{4}0)$	163,0	—	—	$(50\bar{5}3)$	437,1	—	—
$(22\bar{4}1)$	164,3	164,1	sst	$(51\bar{6}2)$	443,7	—	—
$(30\bar{3}2)$	167,8	168,0	st	$(60\bar{6}0)$	451,4	451,2	mst
$(20\bar{2}3)$	173,7	—	—	$(30\bar{3}5)$	456,1	—	—
$(31\bar{4}1)$	176,8	—	—	$(32\bar{5}4)$	458,9	—	—
$(40\bar{4}0)$	200,6	—	—	$(33\bar{6}3)$	462,2	—	—
$(22\bar{4}2)$	205,4	204,7	m	$(43\bar{7}0)$	464,0	—	—
$(21\bar{3}3)$	211,4	211,8	ms	$(60\bar{6}1)$	465,2	—	—
$(40\bar{4}1)$	214,4	—	—	$(42\bar{6}3)$	474,7	—	—
$(31\bar{4}2)$	217,9	219,0	sss	$(43\bar{7}1)$	477,7	—	—
(0004)	219,7			$(41\bar{5}4)$	483,0	482,6	m
$(10\bar{1}4)$	232,2	232,1	sss	$(52\bar{7}0)$	489,1	—	—
$(30\bar{3}3)$	236,4	—	—	$(22\bar{4}5)$	493,7	493,0	m
$(32\bar{5}0)$	238,3	—	—	(0006)	494,3		
$(32\bar{5}1)$	242,1	—	—	$(52\bar{7}1)$	502,8	—	—
$(40\bar{4}2)$	255,6	256,8	ss	$(31\bar{4}5)$	506,3	506,1	ms
$(11\bar{2}4)$	257,3			$(60\bar{6}2)$	506,4		
$(41\bar{5}0)$	263,3	263,7	sss	$(10\bar{1}6)$	506,8		
$(20\bar{2}4)$	269,8	—	—	$(51\bar{6}3)$	512,3	—	—
$(22\bar{4}3)$	274,1	273,8	s	$(43\bar{7}2)$	518,9	—	—
$(41\bar{5}1)$	277,2	—	—	$(11\bar{2}6)$	531,9	—	—
$(31\bar{4}3)$	286,6	286,3	sss	$(50\bar{5}4)$	533,2	533,1	s
$(32\bar{5}2)$	293,2	292,7	—	$(61\bar{7}0)$	539,2	—	—
$(21\bar{3}4)$	307,5	—	—	$(40\bar{4}5)$	543,9	543,6	sss
$(50\bar{5}0)$	313,5	—	—	$(52\bar{7}2)$	544,0		
$(41\bar{5}2)$	318,3	—	—	$(20\bar{2}6)$	544,4		
$(40\bar{4}3)$	324,2	—	—	$(61\bar{7}1)$	553,0	—	—
$(50\bar{5}1)$	327,2	—	—	$(33\bar{6}4)$	558,3	—	—
$(30\bar{3}4)$	332,5	—	—	$(42\bar{6}4)$	570,8	—	—

(*hkil*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(*hkil*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(60$\bar{6}$3)	575,0	—	—	(30$\bar{3}$7)	785,6	—	—
(32$\bar{5}$5)	581,5	581,7	ms	(63$\bar{9}$0)	790,0	789,6	s
(21$\bar{3}$6)	582,1			(60$\bar{6}$5)	794,7	—	—
(43$\bar{7}$3)	587,6	—	—	(80$\bar{8}$0)	802,6	804,2	s
(61$\bar{7}$2)	594,1	—	—	(63$\bar{9}$1)	803,8		
(44$\bar{8}$0)	601,9	—	—	(43$\bar{7}$5)	807,2	—	—
(30$\bar{3}$6)	606,1	—	—	(50$\bar{5}$6)	807,8	—	—
(41$\bar{5}$5)	606,6	—	—	(80$\bar{8}$1)	816,3	—	—
(51$\bar{6}$4)	608,4	608,2	m	(54$\bar{9}$2)	819,9	—	—
(52$\bar{7}$3)	612,6	—	—	(44$\bar{8}$4)	821,6	822,7	sss d
(70$\bar{7}$0)	614,5	615,0	m	(22$\bar{4}$7)	823,3		
(53$\bar{8}$0)				(52$\bar{7}$5)	832,3	—	—
(44$\bar{8}$1)	614,7			(33$\bar{6}$6)	832,8	—	—
(70$\bar{7}$1)	628,2	—	—	(70$\bar{7}$4)	834,1	—	—
(53$\bar{8}$1)				(53$\bar{8}$4)			
(22$\bar{4}$6)	644,8	644,5	s	(31$\bar{4}$7)	835,8	837,2	mst
(62$\bar{8}$0)	652,1	—	—	(71$\bar{8}$3)	838,4		
(50$\bar{5}$5)	656,8	656,9	m	(72$\bar{9}$0)	840,2	—	—
(44$\bar{8}$2)	656,8			(63$\bar{9}$2)	844,9	844,2	mst
(31$\bar{4}$6)	657,3			(42$\bar{6}$6)	845,4		
(61$\bar{7}$3)	662,8	—	—	(72$\bar{9}$1)	853,9	—	—
(62$\bar{8}$1)	665,8	—	—	(80$\bar{8}$2)	857,5	—	—
(70$\bar{7}$2)	669,4	—	—	(62$\bar{8}$4)	871,8	—	—
(53$\bar{8}$2)				(40$\bar{4}$7)	873,4	—	—
(60$\bar{6}$4)	671,1	671,0	m	(0008)	878,7	—	—
(33$\bar{6}$5)	681,8	681,7	sss	(61$\bar{7}$5)	882,5	883,0	sss d
(43$\bar{7}$4)	683,7	—	—	(51$\bar{6}$6)	883,0		
(10$\bar{1}$7)	685,3	—	—	(54$\bar{9}$3)	888,5	890,8	ms d
(42$\bar{6}$5)	694,4	693,8	sss	(10$\bar{1}$8)	891,3		
(40$\bar{4}$6)	695,9	—	—	(72$\bar{9}$2)	895,1	—	—
(62$\bar{8}$2)	707,0	708,1	sss d	(32$\bar{5}$7)	911,0	910,6	sss d
(52$\bar{7}$4)	708,7			(63$\bar{9}$3)	913,6	—	—
(11$\bar{2}$7)	710,4	—	—	(81$\bar{9}$0)	915,4	—	—
(71$\bar{8}$0)	714,8	—	—	(11$\bar{2}$8)	916,3	—	—
(20$\bar{2}$7)	722,9	—	—	(80$\bar{8}$3)	926,1	—	—
(44$\bar{8}$3)	725,5	727,5	s d	(81$\bar{9}$1)	928,9	—	—
(71$\bar{8}$1)	728,5			(20$\bar{2}$8)	929,1	—	—
(51$\bar{6}$5)	732,0			(71$\bar{8}$4)	934,5	934,7	s
(32$\bar{5}$6)	733,5			(41$\bar{5}$7)	935,1		
(70$\bar{7}$3)	738,0	—	—	(55$\bar{1}$00)	940,5	940,7	s
(53$\bar{8}$3)				(44$\bar{8}$5)	945,2	—	—
(41$\bar{5}$6)	757,7	757,5	ms	(60$\bar{1}$26)	945,7	—	—
(61$\bar{7}$4)	758,9			(64$\bar{1}$00)	953,0	—	—
(21$\bar{3}$7)	760,6	—	—	(55$\bar{1}$01)	954,2	956,1	sss d
(54$\bar{9}$0)	764,9	—	—	(70$\bar{7}$5)	957,8		
(71$\bar{8}$2)	769,7	769,4	ms	(53$\bar{8}$5)			
(62$\bar{3}$3)	775,7	—	—	(43$\bar{7}$6)	958,3		
(54$\bar{9}$1)	778,7	—	—				

Die Pulveraufnahme von $K_4Ge_9O_{20}$-Auswertung und Gitterparameter in Tab. 1 und 4, beweist die Isotypie mit dem von *J. F. White* und Mitarbeitern[9] definierten $Na_4Ge_9O_{20}$. Auch hier stimmen theoretische und experimentelle Dichte gut überein.

Tabelle 4. Auswertung der Pulveraufnahme von $K_4Ge_9O_{20}$ (CrKα-Strahlung)

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(200)	21,3	21,3	st	(433)	339,8	—	—
(101)	28,3	28,4	m	(503)			
(220)	42,5	45,5	mst	(800)	340,0	341,2	ss
(211)	49,6	49,8	ss	(651)	347,0	—	—
(301)	70,8	70,5	st	(552)	357,6	358,0	sss
(400)	85,0	—	—	(712)			
(321)	92,1	92,4	s	(523)	361,0	—	—
(112)	102,6	—	—	(820)	361,2	—	—
(420)	106,2	106,0	m	(004)	368,0		
(411)	113,3	113,6	mst	(642)	368,2	368,0	sss
(202)	113,3			(741)	368,3		
(222)	134,5	134,3	s	(811)			
(312)	145,1	145,2	m	(114)	378,6	—	—
(501)	155,8	156,5	sss	(660)	382,5	382,3	ss
(431)				(204)	389,3	390,0	s
(440)	170,0	169,3	sss	(732)	400,1	—	—
(521)	177,0	177,3	m	(613)	403,5	—	—
(402)	177,0			(224)	410,5	410,5	s
(332)	187,6	188,1	s	(831)	410,8	—	—
(600)	191,2	—	—	(314)	421,1	421,8	s
(422)	198,2	197,7	ms	(543)	424,8	425,2	s
(103)	212,3	211,8	m	(840)	424,9		
(620)	212,5			(802)	432,0	—	—
(611)	219,5	219,0	s	(633)	446,0	—	—
(512)	230,1	230,6	ss	(404)	453,0	452,9	sss
(213)	233,6	235,0	sss	(822)	453,2		
(541)	240,8	241,0	s	(901)	453,3		
(303)	254,8	–		(334)	463,6	–	—
(631)	262,0	262,2	s	(703)	467,3	–	—
(442)	262,0			(424)	474,2	473,8	ss
(532)	272,6	—	—	(662)	474,5		
(323)	276,1	276,9	s	(761)	474,5		
(640)	276,2			(921)			
(602)	283,2	—	—	(752)	485,1	—	—
(701)	283,3	—	—	(723)	488,5	487,8	ss
(413)	297,3	—	—	(851)	495,7	—	—
(721)	304,5	303,8	ms	(514)	506,1	507,0	s
(622)	304,5			(842)	516,9	517,4	sss

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
912)	527,6	527,9	s	(824)	729,2	—	—
653)	531,0	—	—	(11,12)	740,1	—	—
860) }	531,2	—	—	(10,13)	743,5	—	—
10,00) }				(664)	750,5	—	—
444)	538,0 }	539,1	ss	(11,41)	750,7	—	—
941)	538,3 }			(754)	761,1	—	—
534)	548,6	—	—	(12,00)	764,9	—	—
813) }	552,3 }	552,3	ms	(615)	771,5	—	—
743) }				(882)	771,9	—	—
10,20)	552,4 }			(11,32) }	782,5	—	—
604)	559,2	—	—	(972) }			
10,11)	559,5	—	—	(10,33) }	786,0	786,1	ms
932)	570,1	—	—	(12,20)	786,2 }		
105)	580,3 }	581,7	sss	(545)	792,8 }	794,6	ms
624)	580,5 }			(844)	792,9 }		
833)	594,8	595,4	sss	(12,11) }	793,2		
215)	601,6	—	—	(981) }			
10,31)	602,0	—	—	(914)	803,6	—	—
772)	612,6	—	—	(873)	807,3	807,2	s
10,40)	616,2	615,9	sss	(635)	814,0 }	812,5	s
305)	622,8	—	—	(10,62)	814,4 }		
862) }	623,2 }	622,7	m	(10,71)	814,5 }		
10,02) }				(963)	828,2	828,7	s
871)	623,3 }			(705)	835,3	—	—
714) }	633,6	—	—	(12,31)	835,7	—	—
554) }				(116)	838,6	—	—
903)	637,3	—	—	(934)	846,1	—	—
325)	644,1 }	644,5	s	(206)	849,3 }	850,5	ms
644)	644,2 }			(11,03)	849,8 }		
10,22)	644,4 }			(12,40)	849,9 }		
961)	644,5 }			(725)	856,5	—	—
952)	655,1	—	—	(12,02)	856,9	—	—
923) }	658,5	657,8	ss	(11,61)	857,0	—	—
763) }				(11,52)	867,6	—	—
415)	665,3 }	666,1	ss	(226)	870,5	—	—
11,01)	665,8 }			(10,53) }	871,0	—	—
734)	676,1	676,7	ss	(11,23) }			
853)	679,7	—	—	(10,80)	871,2	—	—
880)	679,9	—	—	(12,22)	878,2	878,5	sss
10,51) }	687,0	688,1	sss	(316)	881,1	—	—
11,21) }				(774)	888,6	888,6	ss
505) }	707,8	—	—	(655)	899,0	—	—
435) }				(864) }	899,2	—	—
804)	708,0	—	—	(10,04) }			
10,42)	708,2	—	—	(406)	913,0	—	—
943)	722,3	—	—	(815) }	920,3 }	920,3	ms
10,60)	722,4	—	—	(745) }			
525)	729,0	—	—	(10,24)	920,4 }		

Das System GeO_2—Rb_2O

Eine *DTA*-Kurve mit Rubidium-Zeolith als Ausgangssubstanz zeigt bei 610 und 770° C je eine exotherme Reaktion (Abb. 2 b). Aus Röntgenaufnahmen geht hervor, daß oberhalb 770° C $Rb_2Ge_4O_9$ entsteht, das gleiche Struktur wie $Na_2Ge_4O_9$ und $K_2Ge_4O_9$ besitzt. Gitterparameter und Dichtewerte sind in Tab. 1, weitere Röntgendaten in Tab. 5 angeführt.

Tabelle 5. Auswertung der Pulveraufnahme von $Rb_2Ge_4O_9$ (CrKα-Strahlung)

(*hkil*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(*hkil*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
$(10\bar{1}0)$	12,1	—	—	$(22\bar{4}3)$	267,3	267,6	sss
$(10\bar{1}1)$	25,7	—	—	$(41\bar{5}1)$	267,8		
$(11\bar{2}0)$	36,3	—	—	$(31\bar{4}3)$	279,4	—	—
$(20\bar{2}0)$	48,4	—	—	$(32\bar{5}2)$	284,2	284,0	sss d
$(11\bar{2}1)$	49,9	49,8	sss	$(21\bar{3}4)$	301,8	—	—
(0002)	54,3	—	—	$(50\bar{5}0)$	302,5	—	—
$(20\bar{2}1)$	62,0	—	—	$(41\bar{5}2)$	308,4	308,7	sss
$(10\bar{1}2)$	66,4	—	—	$(40\bar{4}3)$	315,7	—	—
$(21\bar{3}0)$	84,7	—	—	$(50\bar{5}1)$	316,1	—	—
$(11\bar{2}2)$	90,6	—	—	$(30\bar{3}4)$	326,0	326,5	ss
$(21\bar{3}1)$	98,3	98,6	sss	$(33\bar{6}0)$	326,7		
$(20\bar{2}2)$	102,7	—	—	$(42\bar{6}0)$	338,8	—	—
$(30\bar{3}0)$	108,9	108,8	m	$(33\bar{6}1)$	340,3	—	—
$(30\bar{3}1)$	122,5	—	—	$(10\bar{1}5)$	351,4	—	—
$(10\bar{1}3)$	134,2	—	—	$(32\bar{5}3)$	352,0	—	—
(2132)	139,0	139,1	ss	$(42\bar{6}1)$	352,4	—	—
(2240)	145,2	145,2	s	$(50\bar{5}2)$	356,8	356,4	sss
(3140)	157,3	—	—	$(22\bar{4}4)$	362,3	—	—
(1123)	158,4	159,0	sst	$(31\bar{4}4)$	374,4	—	—
(2241)	158,8			$(51\bar{6}0)$	375,1		
$(30\bar{3}2)$	163,2	163,4	st	$(11\bar{2}5)$	375,6	376,4	mst
$(20\bar{2}3)$	170,5	—	—	$(41\bar{5}3)$	376,2		
(3141)	170,9	—	—	$(33\bar{6}2)$	381,0	381,5	mst
$(40\bar{4}0)$	193,6	—	—	$(20\bar{2}5)$	387,7	—	—
$(22\bar{4}2)$	199,5	199,7	ss	$(51\bar{6}1)$	388,7	—	—
(2133)	206,8	207,5	sss	$(42\bar{6}2)$	393,1	—	—
$(40\bar{4}1)$	207,2			$(40\bar{4}4)$	410,7	410,6	sss
(3142)	211,6	—	—	$(21\bar{3}5)$	424,0	—	—
(0004)	217,1	217,5	sss	$(50\bar{5}3)$	424,6	—	—
$(10\bar{1}4)$	229,2	—	—	$(51\bar{6}2)$	429,4	428,7	ss
$(32\bar{5}0)$	229,9	—	—	$(60\bar{6}0)$	435,6	435,6	st
$(30\bar{3}3)$	231,0	230,6	ss	$(32\bar{5}4)$	447,0	447,7	sss
$(32\bar{5}1)$	243,5	—	—	$(43\bar{7}0)$	447,7		
$(40\bar{4}2)$	247,9	247,7	sss	$(30\bar{3}5)$	448,2		
$(11\bar{2}4)$	253,4	—	—	$(33\bar{6}3)$	448,8		
$(41\bar{5}0)$	254,1	—	—	$(60\bar{6}1)$	449,2		
$(20\bar{2}4)$	265,5	—	—	$(42\bar{6}3)$	460,9	—	—

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ beob.	Intensität beob.	(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ beob.	Intensität beob.
(43$\bar{7}$1)	461,3	—	—	(40$\bar{4}$6)	682,1	—	—
(41$\bar{5}$4)	471,2	472,1	m	(62$\bar{8}$2)	683,5	—	—
(52$\bar{7}$0)	471,9			(52$\bar{7}$4)	689,0	688,9	ms
(22$\bar{4}$5)	484,5	486,0	m	(71$\bar{8}$0)	689,7		
(52$\bar{7}$1)	485,5			(11$\bar{2}$7)	701,2	—	—
(00$\bar{0}$6)	488,5	—	—	(44$\bar{8}$3)	702,9	702,7	ms
(30$\bar{6}$2)	489,9	—	—	(71$\bar{8}$1)	703,3		
(31$\bar{4}$5)	496,9	—	—	(20$\bar{2}$7)	713,3		
(51$\bar{6}$3)	497,2	—	—	(51$\bar{6}$5)	714,4	715,2	ss d
(10$\bar{1}$6)	500,6	500,0	sss	(53$\bar{8}$3)	715,0		
(43$\bar{7}$2)	502,0	—	—	(70$\bar{7}$3)			
(50$\bar{5}$4)	519,6	—	—	(32$\bar{5}$6)	718,4	—	—
(31$\bar{7}$0)	520,3	—	—	(61$\bar{7}$4)	737,4	737,1	ss
(11$\bar{2}$6)	524,8	—	—	(54$\bar{9}$0)	738,1		
(52$\bar{7}$2)	526,2	—	—	(41$\bar{5}$6)	742,6	742,4	ss
(40$\bar{4}$5)	532,9	—	—	(71$\bar{8}$2)	744,0		
(31$\bar{7}$1)	533,9	—	—	(21$\bar{3}$7)	749,6		
(20$\bar{2}$6)	536,9	—	—	(62$\bar{8}$3)	751,3	750,0	ss
(33$\bar{6}$4)	543,8	—	—	(54$\bar{9}$1)	751,7		
(42$\bar{6}$4)	555,9	—	—	(63$\bar{9}$0)	762,3	761,5	m
(30$\bar{6}$3)	557,7	—	—	(30$\bar{3}$7)	773,8		
(32$\bar{5}$5)	569,2	569,6	sss	(80$\bar{8}$0)	774,4	772,3— 776,7	sss d
(43$\bar{7}$3)	569,8			(60$\bar{6}$5)	774,9		
(21$\bar{3}$6)	573,2	574,8	sss	(63$\bar{9}$1)	775,9		
(31$\bar{7}$2)	574,6			(43$\bar{7}$5)	787,0	786,8	sss
(44$\bar{8}$0)	580,8	—	—	(80$\bar{8}$1)	788,0		
(51$\bar{6}$4)	592,2	—	—	(50$\bar{5}$6)	791,0	—	—
(70$\bar{7}$0)	592,9			(54$\bar{9}$2)	792,4	—	—
(53$\bar{8}$0)				(44$\bar{8}$4)	797,9	—	—
(41$\bar{5}$5)	593,4	593,7	st	(53$\bar{8}$4)	810,0	809,8	st
(52$\bar{7}$3)	594,0			(70$\bar{7}$4)			
(44$\bar{8}$1)	594,4			(22$\bar{4}$7)	810,1		
(30$\bar{3}$6)	597,4	—	—	(72$\bar{9}$0)	810,7	811,9	st
(70$\bar{7}$1)	606,5	—	—	(52$\bar{7}$5)	811,1		
(53$\bar{8}$1)				(71$\bar{8}$3)	811,8		
(32$\bar{8}$0)	629,2	—	—	(33$\bar{6}$6)	815,2	—	—
(22$\bar{4}$6)	633,7	635,5	m	(63$\bar{9}$2)	816,6	—	—
(44$\bar{8}$2)	635,1			(31$\bar{4}$7)	822,2	821,0	sss d
(50$\bar{5}$5)	641,8	—	—	(72$\bar{9}$1)	824,3	824,1	sss
(51$\bar{7}$3)	642,4	—	—	(42$\bar{6}$6)	827,3	—	—
(32$\bar{8}$1)	642,8	—	—	(80$\bar{8}$2)	828,7	—	—
(31$\bar{4}$6)	645,8	647,1	sss	(62$\bar{8}$4)	846,3	—	—
(53$\bar{8}$2)	647,2			(40$\bar{4}$7)	858,5	—	—
(70$\bar{7}$2)				(61$\bar{7}$5)	859,6	860,9	sss d
(30$\bar{6}$4)	652,7	652,8	m	(54$\bar{9}$3)	860,2		
(43$\bar{7}$4)	664,8	—	—	(51$\bar{6}$6)	863,6		
(33$\bar{6}$5)	665,9	—	—	(72$\bar{9}$2)	865,0	—	—
(10$\bar{1}$7)	677,0	—	—	(00$\bar{0}$8)	868,5	—	—
(42$\bar{6}$5)	768,1	—	—	(10$\bar{1}$8)	880,6	880,8	s

(*hkil*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	(*hkil*)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensit. beob.
$(81\bar{9}0)$	883,3	883,0	s	$(70\bar{7}5)$	932,2		
$(63\bar{9}3)$	884,4	—	—	$(53\bar{8}5)$			
$(32\bar{5}7)$	894,8	—	—	$(72\bar{9}3)$	932,8	931,8	sss
$(80\bar{8}3)$	896,5	—	—	$(64\bar{1}01)$	933,2		
$(81\bar{9}1)$	896,9	—	—	$(43\bar{7}6)$	936,2	—	—
$(11\bar{2}8)$	904,8	905,2	s d	$(81\bar{9}2)$	937,6	—	—
$(71\bar{8}4)$	906,8			$(21\bar{3}8)$	953,2	—	—
$(55\bar{1}00)$	907,5	—	—	$(54\bar{9}4)$	955,2	955,9	m
$(20\bar{2}8)$	916,9	916,9	mst	$(73\bar{1}00)$	955,9		
$(41\bar{5}7)$	919,0	—	—	$(52\bar{7}6)$	960,4	—	—
$(64\bar{1}00)$	919,6	—	—	$(55\bar{1}02)$	961,8	—	—
$(44\bar{8}5)$	920,0	—	—	$(50\bar{5}7)$	967,4	—	—
$(55\bar{1}01)$	921,1	921,8	m	$(62\bar{8}5)$	968,5	—	—
$(60\bar{1}26)$	924,1	—	—	$(73\bar{1}01)$	969,5	—	—
				$(64\bar{1}02)$	973,9	973,6	m d

Die in der Reaktion bei 610° C gebildete Verbindung konnte bisher noch nicht eindeutig erfaßt werden. Auf den Röntgenogrammen war jedoch ein den beschriebenen Enneagermanaten entsprechendes Muster nicht zu beobachten; es stört hier allerdings die ausgeprägte Tendenz zur Wasseraufnahme, was sich in der Rückbildung des Zeoliths bemerkbar macht. Nichtsdestoweniger tritt neben dem Interferenzsystem des Zeoliths bzw. Tetragermanats ein weiteres Linienmuster auf.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir aufrichtig für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Infrarotspektren von Phenylphosphoroxy-diamiden

Von

V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1960)

Es werden die IR-Spektren von 12 Phenylphosphoroxy-diamiden beschrieben. Die aufgefundenen Frequenzverschiebungen der NH- und P=O-Valenzschwingungen werden im Hinblick auf Wasserstoffbrückenbindungen diskutiert. Die bei Flüssigkeitsspektren bekannte Linearität zwischen P=O-Wellenlängen und der Summe der *Paulings*chen Elektronegativitäten der Substituenten wird auch für Festkörperspektren geprüft und die P=O-Frequenzverschiebungskonstanten für einige Gruppen errechnet.

Infrarotstudien an Organophosphorverbindungen haben sich bisher auf Phosphorsäureester beschränkt [1–4], darunter auch einige Ester und Thioester, die eine oder zwei Amino- oder Anilino-Gruppen enthalten. Darüber hinaus sind keine infrarotspektrographischen Untersuchungen an solchen Organophosphorverbindungen ausgeführt worden, welche Stickstoff direkt an Phosphor gebunden enthalten. Daher wurden eine Anzahl der vor kurzem dargestellten Phenylphosphoroxydiamide[5] infrarotspektrographisch untersucht.

Darstellung und Eigenschaften der untersuchten Verbindungen können einer vorhergehenden Arbeit entnommen werden[5]. Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahlspektrophotometer (Perkin-Elmer 21 und Beck-

[1] *C. I. Meyrinck* und *H. W. Thompson*, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 225.
[2] *R. Gore*, Sympos. Faraday Soc. Spectrography Mol. Structure 1950.
[3] *L. J. Bellamy* und *L. Beecher*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 475, 1701.
[4] *L. W. Daasch* und *D. C. Smith*, Anal. Chem. **23**, 853 (1951).
[5] *V. Gutmann, D. E. Hagen* und *K. Utvary*, Mh. Chem. **91**, 836 (1960).

man IR-4) mit NaCl-Prisma aufgenommen. Feststoffaufnahmen als KBr-Preßlinge, Lösungsspektren in 1proz. Lösung in CCl_4.

Bei allen Phenylphosphoroxy-bisamidoverbindungen mit sekundärer Aminogruppe wurden sowohl im festen als auch im gelösten Zustand zwei, in einigen Fällen sogar drei Banden aufgefunden, die die NH-Valenzschwin-

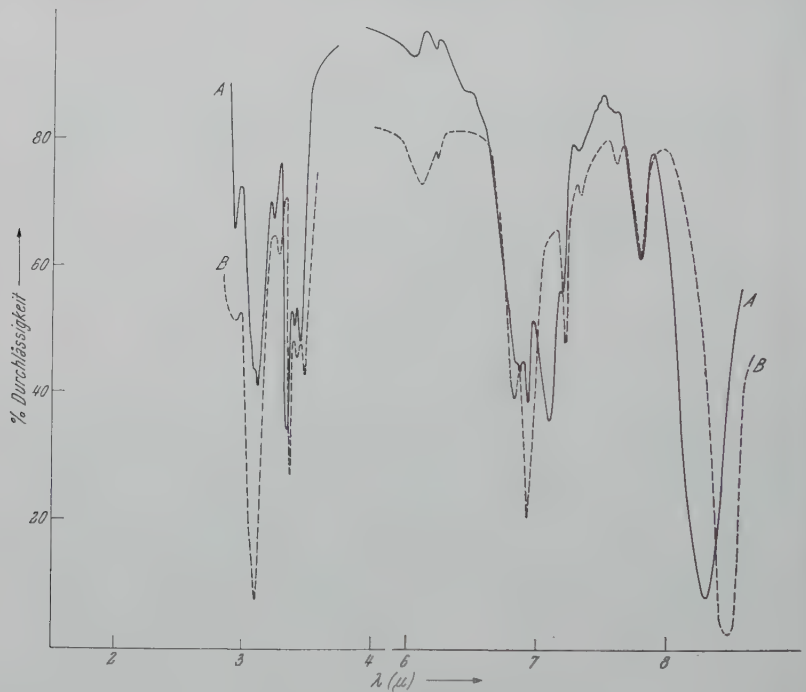


Abb. 1. IR-Spektrum von Phenylphosphoroxybis(äthylamid)
A 1proz. Lösung in CCl_4
B Festkörperaufnahme in KBr

gungen wiedergeben (Tab. 1). Die Banden bei $3415 \pm 10\ cm^{-1}$ und $3225 \pm 10\ cm^{-1}$ erweisen sich als konstant und von dem am Stickstoff gebundenen Rest weitgehend unabhängig. Die Absorption bei $3225\ cm^{-1}$ ist der Schwingung der assoziierten NH-Gruppe zuzuordnen. Die Bande bei $3415\ cm^{-1}$ läßt sich vielleicht der freien NH-Frequenz zuschreiben, obwohl es zweifelhaft ist, ob die freie NH-Absorption im festen Zustand überhaupt beobachtet werden kann. *Bellamy*[3] gibt allerdings an, daß bei Verbindungen des Typs $(RO)PO(NHR)_2$ beim Übergang fest → gelöst die Intensität der assoziierten Bande abnimmt und bei $3390\ cm^{-1}$ eine neue Bande erscheint, die der freien NH-Absorption zugeschrieben wird.

In allen untersuchten Fällen wurde eine starke Bande bei $1187 \pm 10\ cm^{-1}$ gefunden, die der assoziierten P=O-Schwingung zugeschrieben werden kann. Bei den aromatischen Amiden läßt sich aus den Spektren

nicht entscheiden, ob auch die freie P=O-Frequenz auftritt, da in ihrem Bereich starke NH—$C_{(aromatisch)}$-Valenzschwingungen auftreten. Die aliphatischen Amide zeigen jedenfalls bei 1276 cm^{-1} schwache Absorptionen, die sich als nicht assoziierte P—O-Frequenzen deuten lassen. Die zwischen 1220 und 1255 cm^{-1} auftretende Bande, die bei den aromati-

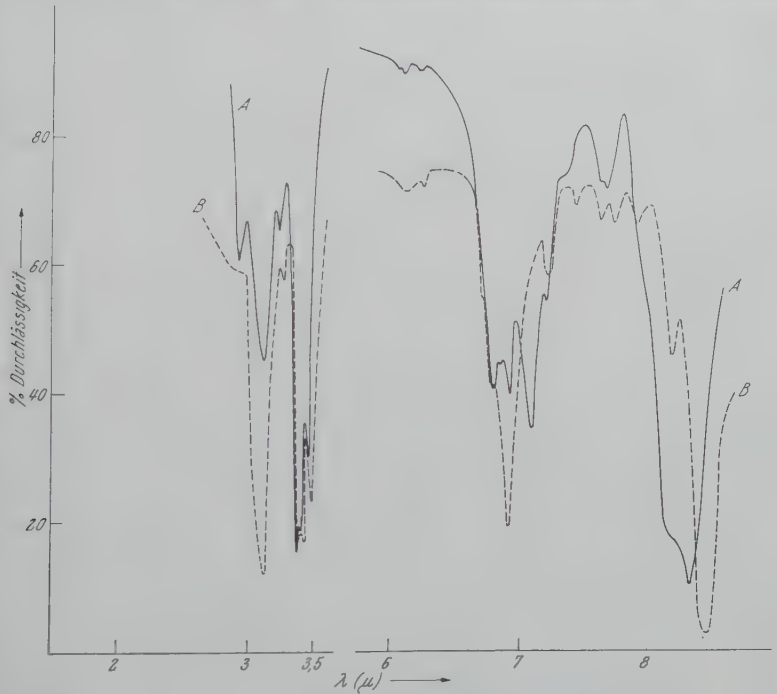


Abb. 2. IR-Spektrum von Phenylphosphoroxybis(n-butylamid)
———— A 1proz. Lösung in CCl_4
— — — — — B Festkörperaufnahme in KBr

schen Amiden mittelstark, bei den aliphatischen nur schwach ist, wurde auch im Spektrum der Verbindung $(C_6H_5O)_2PSNH_2$ aufgefunden und dürfte demnach nicht mit der P=O-Frequenz im Zusammenhang stehen.

Bell und Mitarbeiter[6] haben gezeigt, daß zwischen der in Lösungsspektren gemessenen P=O-Absorptionswellenlänge von Phosphoroxyhalogeniden und der Summe der *Paulings*chen Elektronegativitätswerte der Halogene ein linearer Zusammenhang besteht, und daß die Einflüsse verschiedener Substituenten konstant und additiv sind. Dadurch ist es möglich, für einzelne Substituenten eine P=O-Absorptionsverschiebungskonstante x zu berechnen, die in ihrer Größe den *Paulings*chen Elektronegativitätswerten vergleichbar ist (Tab. 2).

[6] *J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum* und *J. Goldenson*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5185 (1954).

Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen von Phenylphosphoroxy-diamiden

Verbindung	NH-Valenz [cm^{-1}]	NH-C_{ar} [cm^{-1}]	P=O [cm^{-1}]
$C_6H_5PO(NHC_6H_5)_2$, fest	3420, 3220	1285	1187, 1176
$C_6H_5PO(NHC_6H_4CH_3)_2$ ortho, fest	3410, 3295, 3230	1285	1192
$C_6H_5PO(NHC_6H_4CH_3)_2$, meta, fest	3425, 3230	1285	1187, 1172
$C_6H_5PO(NHC_6H_4CH_3)_2$, para, fest	3410, 3240	1280	1192, 1177
$C_6H_5PO(NHC_6H_4Cl)_2$, ortho, fest	3425, 3230, 3180	1276	1196
$C_6H_5PO(NHC_6H_4Cl)_2$, meta, fest	3420, 3220, 3180	1277	1187
$C_6H_5PO(NHC_6H_4Cl)_2$, para, fest	3430, 3240, 3170	1276	1192, 1175
$C_6H_5PO(NHC_6H_4COOC_2H_5)_2$, para, fest	3410, 3290, 3150	1280	1180
$C_6H_5PO(NHC_2H_5)_2$, fest	3410, 3220	—	1180
$C_6H_5PO(NHC_2H_5)_2$, 1% in CCl_4	3413, 3215	—	1205
$C_6H_5PO(NH\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$, fest ..	3410, 3210	—	1180
$C_6H_5PO(NH\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$, 1% in CCl_4	3413, 3205	—	1199
$C_6H_5PO(NH\text{-}tert.\text{-}C_4H_9)_2$, fest	3410, 3240	—	1192
$C_6H_5PO(NH\text{-}n\text{-}C_5H_{11})_2$, fest ..	3410, 3220	—	1177
Mittelwerte	3415 ± 10, 3225 ± 10	1281 ± 5	1187 ± 10

Tabelle 2. P=O Absorptionsverschiebungskonstante x für verschiedene Substituenten nach *Bell*[6]

Substituent	x	Substituent	x
OR	3,0	Cl	3,0
R	2,0	Br	2,8
C_6H_5	2,4	OH	2,3
OC_6H_5	3,2	NH_2	1,7
C_6H_{11} (Cyclohexyl)	2,6	NR_2	3,0
$OCH_2C_6H_5$	3,0	NHR	3,0
H	2,1	NHC_6H_5	2,9
F	4,0	NRC_6H_5	3,0

Für den Zusammenhang von λ und Σx wird folgende Beziehung[6] angegeben:

$$\lambda = \frac{39{,}96 - \Sigma x}{3{,}995}. \qquad (1)$$

Die mittlere Abweichung beträgt $\pm$ 0,06 μ ($\sim \pm$ 10 cm^{-1}). Die Beziehung wurde nur für Lösungsspektren als gültig befunden. Da ver-

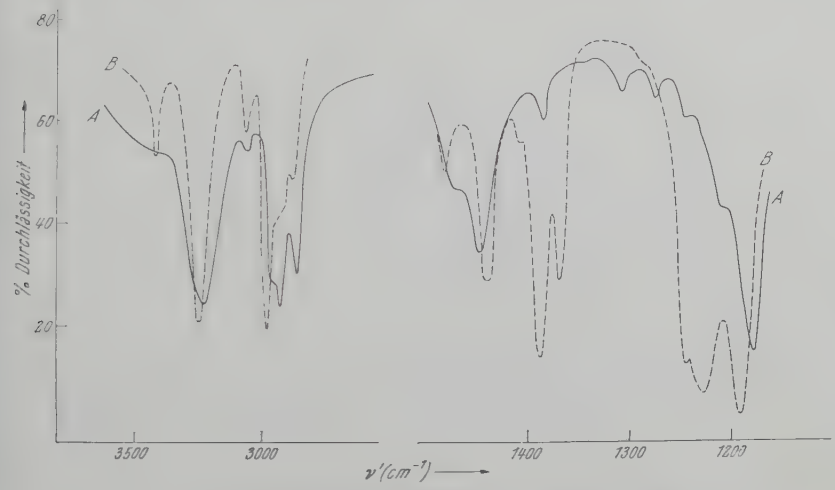


Abb. 3. IR-Spektren von
A Phenylphosphoroxybis(n-amylamid) } Festkörperaufnahmen in KBr
B Phenylphosphoroxybis(t-butylamid) }

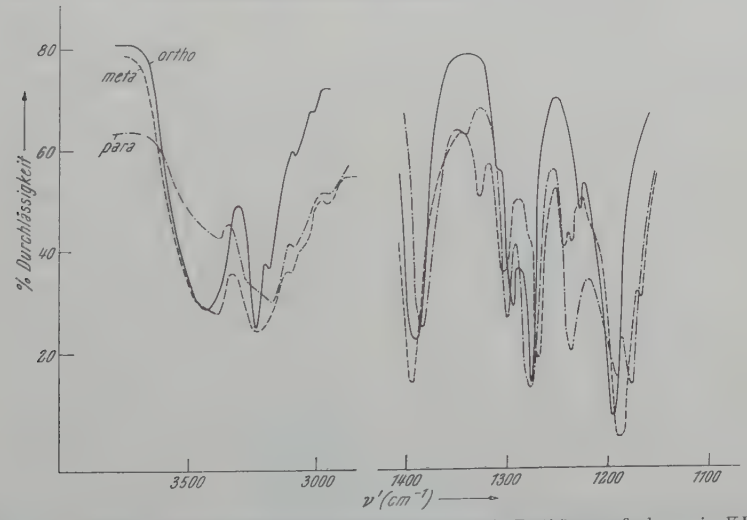


Abb. 4. IR-Spektren von Phenylphosphoroxybis(chloraniliden). Festkörperaufnahmen in KBr

schiedene organische P—N-Verbindungen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, wurde von uns nun die Anwendbarkeit von Gleichung (1) auf Festkörperspektren überprüft. Dabei ergab sich keine Übereinstimmung der nach Tab. 2 aus den P=O-Absorptionsverschiebungskonstanten berechneten mit den gefundenen λ-Werten (Tab. 3).

Tabelle 3. Vergleich von gemessenen und nach Gl. (1) berechneten P=O-Wellenlängen für Festkörperaufnahmen mit Verschiebungskonstanten nach Tab. 2

Substituent X	Substituent Y	Substituent Z	$\lambda_{exp.}$ [μ]	$\lambda_{ber.}$ [μ]	$\Delta\lambda = \lambda_{exp.} - \lambda_{ber.}$	Literatur für $\lambda_{exp.}$
C_6H_5O	C_6H_5O	C_6H_5NH	8,20	7,67	0,53	[3]
C_6H_5O	C_6H_5NH	C_6H_5NH	8,20	7,75	0,45	[3]
Cl	C_6H_5NH	C_6H_5NH	8,35	7,80	0,55	[3]
C_6H_5	C_6H_5NH	C_6H_5NH	8,46	7,95	0,52	diese Arbeit
C_6H_5	n-$C_5H_{11}NH$	n-$C_5H_{11}NH$	8,50	7,90	0,60	diese Arbeit
C_6H_5O	C_6H_5O	OH	8,00	7,82	0,18	[3]
CH_3O	C_2H_5O	OH	8,10	7,92	0,18	[3]
C_2H_5O	OH	OH	8,20	8,05	0,15	[3]

Die Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Werten lassen sich unter Berücksichtigung der assoziierten P=O-Banden erklären. Berechnet man nämlich die P=O-Verschiebungskonstante aus

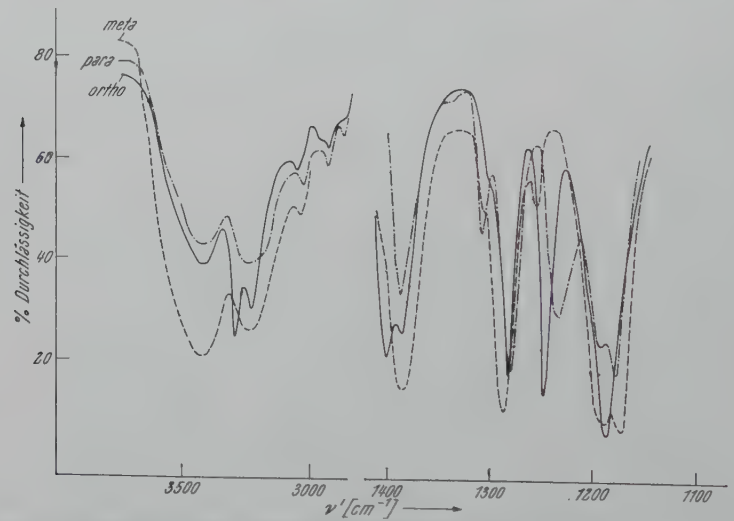


Abb. 5. IR-Spektren von Phenylphosphoroxybis(toluididen), Festkörperaufnahmen in KBr

Wellenlängenwerten von Festkörperaufnahmen, so werden in Verbindungen des Typs $R_2PO(NHR)$, $R_2PO(OH)$, $RPO(NHR)_2$, $RPO(OH)_2$, $PO(NHR)_3$ verschiedene Werte erhalten, je nachdem, ob eine, zwei oder drei NHR- oder OH-Gruppen an die P=O-Gruppe gebunden sind.

Daraus ergibt sich, daß in Festkörperspektren die Verschiebungskonstanten zwar konstant, aber nicht mehr additiv sind. Mit Hilfe der Werte von Tab. 2 und Tab. 4 wurden die Wellenlängen der P=O-Valenz-

Tabelle 4. P=O-Verschiebungskonstanten für die Substituenten NHR und OH für Festkörperspektren

Substituent	Verbindungstyp	P=O-Verschiebungskonstante x'
NH · C_6H_5	$R_2PO(NHC_6H_5)$	0,9
NH · C_6H_5	$RPO(NHC_6H_5)_2$	2,0
NH · C_6H_5	$PO(NHC_6H_5)_3$	2,3
NH · C_6H_4R'	$RPO(NHC_6H_4R')_2$	2,0
($R' = CH_3$, Cl)	($R' = CH_3$, Cl)	
NH · R′	$RPO(NHR')_2$	2,0
(R′ = Alkyl)	(R′ = Alkyl)	
OH	$R_2PO(OH)$	1,9
OH	R · $PO(OH)_2$	2,2

schwingungen für verschiedene assoziationsfähige Verbindungen neu berechnet und in Tab. 5 den gemessenen λ-Werten gegenübergestellt. Auch hiebei beträgt die mittlere Abweichung nur ± 0,06 μ.

Tabelle 5. Vergleich der gemessenen Wellenlänge der P=O-Valenzschwingung mit der nach Gl. (1) berechneten. (Festkörperspektren, sofern nicht anders angegeben)

Substituent X	Substituent Y	Substituent Z	Σx	λ gef. (μ)	λ ber. (μ)	Δλ (μ)	Literatur für $\lambda_{gef.}$
H_5O	C_6H_5O	NHC_6H_5	7,3	8,20	8,17	— 0,03	3
		5proz. Lsg.		8,15/ 7,75	8,17/ 7,67		3
H_5O	NHC_6H_5	NHC_6H_5	7,2	8,20	8,20	± 0	3
		5proz. Lsg.		7,75	7,75		3
HC_6H_5	NHC_6H_5	NHC_6H_5	6,9	8,24	8,27	— 0,03	3
		1proz. Lsg.		7,75	7,82		3
H_5CH_2O	$C_6H_5CH_2O$	NHC_6H_5	6,9	8,25	8,27	— 0,02	3
		4proz. Lsg.		7,75	7,77		3
	NHC_6H_5	NHC_6H_5	7,0	8,35	8,25	+ 0,10	3
H_5	NHC_6H_5	NHC_6H_5	6,4	8,46	8,39	+ 0,07	diese Arb.
H_5	$NHC_6H_4CH_3$ (o-m-p)	$NHC_6H_4CH_3$ (o-m-p)	6,4	8,39	8,40	— 0,01	diese Arb.
H_5	NHC_6H_4Cl (o-m-p)	NHC_6H_4Cl (o-m-p)	6,4	8,40	8,40	± 0	diese Arb.
H_5	NHC_2H_5	NHC_2H_5	6,4	8,47	8,40	+ 0,07	diese
		1proz. Lsg.		8,30	8,40	— 0,10	Arb.
H_5	NHC_4H_9	NH-n-C_4H_9	6,4	8,47	8,40	+ 0,07	diese
		1proz. Lsg.		8,34	8,40	— 0,06	Arb.
H_5	NH-tert-C_4H_9	NH-tert-C_4H_9	6,4	8,39	8,40	— 0,01	diese Arb.
H_5	NH-n-C_5H_{11}	NH-n-C_5H_{11}	6,4	8,50	8,40	+ 0,10	diese Arb.

Substituent X	Substituent Y	Substituent Z	Σx	λ gef. (μ)	λ ber. (μ)	$\Delta\lambda$ (μ)	Literatur für λ_{ge}
C_6H_5C	C_6H_5O	OH	8,3	8,00	7,95	+ 0,05	3
$C_6H_5H_2O$	$C_6H_5CH_2O$	OH	7,9	8,00	8,04	— 0,04	3
CH_3O	C_2H_5O	OH	7,9	8,10	8,04	+ 0,06	3
p-$NO_2C_6H_4O$	p-$NO_2C_6H_4O$	OH	7,5	8,20	8,14	+ 0,06	3
C_6H_5O	OH	OH	7,6	8,20	8,11	+ 0,09	3
$C_6H_{12}O$	OH	OH	7,0	8,20	8,25	— 0,05	3
CH_3O-C_6H_4O	CH_3O-C_6H_4O	OH	7,9	7,93	8,04	— 0,11	3
C_6H_5	H	OH	6,3	8,35	8,42	— 0,07	4

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken wir der General Motors Corp., Detroit, USA.

Untersuchungen an metallischen Systemen mit Flußspatphasen

Von

H. Nowotny und **F. Holub**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1960)

Durch Zusammenschmelzen der Komponenten in den Systemen: Li—Al—Si, Li—Al—Ge und Li—Ga—Si werden Phasen der ungefähren Zusammensetzung ABC mit C1-Struktur hergestellt. Zwischen LiAlSi und LiAl besteht ein weiter homogener Bereich. Dieser Mischkristall vermittelt zwischen dem C1- und dem NaTl-Typ; die NaTl-Struktur wird durch Li-Atomionen allmählich aufgefüllt. Die Gitterparameter für LiAlSi bzw. LiAlGe sind 5,93 bzw. $5{,}96_5$ kX.E. Im Falle von „LiGaSi" besteht ein vollständiger Übergang von LiGa nach $LiGaSi_{\sim 0{,}8}$ mit einer zumindest teilweise statistischen Verteilung von Ga und Si. Das Bestehen der ternären Phase NaMgAs wird nachgewiesen; die Struktur ist C1-ähnlich, jedoch tetragonal. LiMgAs und AgMgAs gehen weitgehend ineinander über, ebenso löst sich NaMgAs in LiMgAs und AgMgAs merklich. LiMgBi und Mg_2Pb lösen einander etwas; zwischen LiMgSb und Mg_2Sn wird dagegen eine erhebliche Löslichkeit beobachtet. LiAlSi und Mg_2Si bzw. LiMgP und Mg_2Si lassen praktisch keine Mischkristallbildung erkennen. NiMgSb und NiMnSb gehen lückenlos ineinander über, wogegen sich CuMgSn und Mg_2Sn ineinander nicht lösen. Aus Untersuchungen der zugeordneten Paare: CuMgSb—$CuAl_2$ bzw. AlSb—Cu_2MgAl folgt ein teilweiser Austausch in CuMgSb durch Al.

Die Zahl ternärer, häufig valenzmäßig zusammengesetzter Verbindungen mit C 1-Typ[1] ist, seitdem intermetallische Phasen dieser Art, wie etwa CuMgSb[2], aufgefunden wurden, erheblich gewachsen. In jüngster

[1] Beim ternären Flußspattyp, nach *W. B. Pearson,* Handbook, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles 1958, $C1_b$-Typ, handelt es sich um drei Punktlagen: 000, ↷; ¼ ¼ ¼ ↷ und ¾ ¾ ¾, ↷.

[2] *H. Nowotny* und *W. Sibert.* Z. Metallkde. **33**, 391 (1941).

Zeit konnten insbesondere *R. Juza* und Mitarbeiter[3] eine Reihe solcher Vertreter nachweisen, die hinsichtlich ihrer Natur zwischen salzartigen und metallischen Stoffen liegen. In diesem Zusammenhang zeigten *P. Junod, E. Mooser* und *H. Schade*[4], daß die Flußspatphase LiMgSb halbleitende Eigenschaften besitzt; dagegen ist die Flußspatphase CuMgSb, in welcher die Plätze Cu—Sb gegenüber Li—Sb vertauscht sind, ein metallischer Leiter. In dieser Klasse von Verbindungen gehen der salzartige Anteil und auch die valenzchemischen Verhältnisse allmählich, meist unter Übergang zur mittleren K. Z. = 8, verloren. Diese kontinuierlich wechselnde Bindung dokumentiert sich teilweise auch in den Mischkristallreihen zwischen ternären Phasen dieser Art und binären Chalkogeniden vom C 1-Typ.

Aus der Regelmäßigkeit, mit der sich diese Vertreter über die Komponenten des P. S. der Elemente verteilen, erkennt man, daß grundsätzlich immer ein Partner ein Metametall oder Metalloid ist. Selbst kompliziert zusammengesetzte Verbindungen, wie z. B. Li_5GeAs_3, sind streng valenzmäßig aufgebaut und kristallisieren gemäß $(Li_{5/6}Ge_{1/6})_2As$ im C 1-Typ; auch mit Metallen der 5 a- und 6 a-Gruppe gibt es C 1-Strukturen. Nach *R. Juza* und *W. Uphoff*[3] stabilisieren bereits 10 Mol% Li_2Se die Phase Li_9CrAs_5, gemäß $(Li, Cr)_2(As, Se)$ im C 1-Typ.

Es trat die Frage auf, ob die beobachtete Regelmäßigkeit, die mit der sogenannten *Zintl*-Grenze in Beziehung steht, auch bei Metametallen bzw. Metalloidpartnern erhalten bleibt, welche links von der 5b- bzw. 4b-Gruppe stehen, zumal metallische Flußspatphasen wie $PtSn_2$, $PtAl_2$ usw. existieren, wenn auch bei $PtAl_2$ eine einfache valenzmäßige Deutung nicht mehr möglich ist. Diese C 1-Phasen gehören bereits zu dem metallischen Zweig, der in Richtung auf Auffüllung zu den *Heusler*-Phasen führt, wie z. B. früher bei $CoMnSn \rightarrow Co_2MnSn$ beobachtet wurde[5].

Daß insbesondere die Alkalimetalle leicht metallische Strukturen in salzartige zu transformieren vermögen, kann man ferner im Falle der $CuAl_2$-Phase erkennen, die neben den Übergangszuständen bei der Ausscheidung auch eine metastabile tetragonal verzerrte C 1-Phase (entspricht dem $AuAl_2$) bildet. In Gegenwart von Lithium wird als $Al_{7,5}Cu_4Li$ eine echte (kubische) C 1-Phase mit: $a = 5{,}83$ Å aufgerichtet.

Die Phasen: LiAlSi, LiAlGe und LiGaSi

Das System: Li—Al—Si war von Interesse, weil bei Li-Mg-P (As), Li—Si {Ge}—P {As} einerseits C 1-Phasen existieren, andererseits in:

---

[3] Vgl. etwa *R. Juza* und *W. Schulz*, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 65 (1954); *R. Juza* und *W. Uphoff*, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 227 (1958).

[4] *P. Junod, E. Mooser* und *H. Schade*, Helv. Phys. Acta **29**, 193 (1956).

[5] *L. Castelliz*, Mh. Chem. **84**, 765 (1953).

Li—Mg—Al eine NaTl-Struktur als Li_2MgAl (metastabil) wahrscheinlich gemacht wurde[6]. Bei diesem Beispiel ist offensichtlich der Übergang zu dem nichtvalenzmäßigen, metallischen Zweig des NaTl-Gitters gegeben, wo auch der Charakter der sp^3-Hybride des entsprechenden Tl^--Teilgitters (Mg, Al) nicht mehr sehr ausgeprägt ist.

Im Randsystem: Al—Si existiert keine intermediäre Kristallart, dagegen treten im Paar: Li—Si nach Untersuchungen von *H. Böhm*[7] die Phasen Li_4Si und Li_2Si auf. Die Strukturen sind jedoch noch nicht bestimmt. Das Randsystem: Li—Al ist nach *M. Hansen*[8] durch die Existenz von LiAl mit NaTl-Typ und einem ausgedehnten homogenen Bereich, sowie durch Li_2Al mit unbekannter Struktur gekennzeichnet.

Ungefähr 30 Legierungen wurden jeweils in zugeschweißten Eisentiegeln unmittelbar aus den Komponenten erschmolzen (900—1000° C, 2 Stdn.). Nach Aufschneiden der Tiegel ließ sich der Regulus leicht von der Tiegelwand entfernen. Ein Angriff des Eisens erfolgte praktisch nicht. Auf Grund von Analysen zeigte sich nur ein geringfügiger Fe-Gehalt. In demselben Ausmaße war der Si-Gehalt gegenüber dem Ansatz in Richtung nach kleineren Werten verschoben.

Das System wird eindeutig durch eine Phase beherrscht, welche ihren Schwerpunkt bei einer Zusammensetzung LiAlSi besitzt und deren Röntgenogramm jenem des Diamant- bzw. Zinkblendetyps weitgehend entspricht. Jedenfalls sind die Interferenzen mit Summe: $h + k + l = 4n + 2$ praktisch nicht vorhanden. Es ergibt sich demnach das gleiche Streumuster wie beim NaTl-Typ; doch hat sich gezeigt, daß bei obiger Herstellung der binären LiAl-Phase im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur kein NaTl-Typ auftrat, sondern jene zum B 2-Typ verwandte Struktur, wie sie *Pastorello*[9] fand.

Wegen des geringen Streuvermögens von Li ist seine Position nicht ganz sicher. Von verschiedenen Anordnungen, darunter auch statistische Verteilung von je zwei Atomsorten, läßt sich die Intensitätsfolge am besten mit: Si(000, ↷), Li*($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$, ↷) und Al ($\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$, ↷) wiedergeben (Tab. 1). Si und Al können auch statistisch verteilt sein.

Die ternäre Phase LiAlSi besitzt auf Grund des merklich variablen Gitterparameters einen ausgedehnten Homogenitätsbereich und unterscheidet sich bereits dadurch von den typisch valenzmäßigen Flußspat- bzw. flußspatartigen Phasen. Der Bereich erstreckt sich von LiAlSi

---

[6] *J. B. Clark* und *L. Sturkey*, J. Inst. Metals **86**, 272 (1958).

* Die Li-Atome, d. h. Li^+-Ionen, können auch über ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$, ↷) und ($\frac{1}{2}$ 0 0, ↷) verteilt sein.

[7] *H. Böhm*, Z. Metallkde. **50**, 44 (1959).

[8] *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, 2. Aufl., New York, Toronto, London (1958).

[9] *S. Pastorello*, Gazz. Chim. Ital. **61**, 47 (1931).

mit einem Wert von: $a_w = 5{,}93$ kX.E., nach der Li-reichen Seite bzw. in Richtung auf LiAl. Der Parameter dieser Phase in einer Legierung mit einem Ansatz: 50 At% Li, 25 At% Al, 25 At% Si nimmt durch Einbau von Li bis auf : $a_w = 6{,}11$ kX.E., zu. Ähnlich hoch liegt der Wert für die Si-arme LiAlSi-Phase in einer Legierung mit 40 At% Li, 40 At% Al

Tabelle 1. Auswertung eines Pulverdiagramms von LiAlSi mit Cu-Kα-Strahlung

Index	$10^3 \cdot \sin^2\theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2\theta$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(111)	50,6	50,6	sst	98
(200)	—	67,5	—	0,7
(220)	134,9	134,9	sst	100
(311)	185,3	185,5	st	43
(222)	—	202,5	—	0,1
(400)	269,9	269,8	m	16
(331)	320,8	320,3	m	16
(420)	—	337,2	—	0,1
(422)	404,6	404,6	st	30
(511) (333)	454,7	455,2	m	13
(440)	539,3	539,5	m	11
(531)	590,3	590,1	m	14
(600) (442)	—	607,0	—	0
(620)	674,3	674,3	mst	18
(533)	725,4	725,0	s	7
(622)	—	741,9	—	0,1
(444)	809,2	809,2	s	7
(711) (551)	859,7	859,7	mst	17
(640)	—	876,6	—	0
(642)	944,3	944,2	sst	70

und 20 At% Si. Die Kristallart findet sich auch in einem Ansatz gemäß 43,5 At% Li, 43,5 At% Al und 13 At% Si; diese Legierung ist jedoch heterogen. Bemerkenswerterweise kann man aber obige Phase mit einem Gitterparameter von: $a_w = 6{,}37$ kX.E. auswerten. Dies stimmt ziemlich genau mit dem Literaturbefund für LiAl überein. Eine Phase entspricht einer offensichtlich ternären Kristallart, die in der Al-reichen Ecke auftritt, bisher aber nicht identifiziert wurde und eine weitere Phase dürfte ein Li-Silicid sein. Von den Li-Siliciden wurde im Bereich von rd. 20 bis 50 At% Si eine Phase auf Grund eines einheitlichen Diagramms als Li_2Si identifiziert.

Ob ein vollkommener Übergang von LiAlSi bis zu LiAl (NaTl-Typ) besteht, ist nicht sicher, wenn auch die Gitterparameter einen stetigen Gang zeigen (Tab. 2). Die Struktur von LiAl dürfte demnach durch die Gegenwart von Si und nicht von Fe beeinflußt werden.

Tabelle 2. Verlauf der Gitterparameter in LiAlSi-LiAl

At % Li	At % Al	At % Si	a (in kX.E.)
33,3	33,3	33,3	5,93
37,0	37,0	26,0	6,03
40,0	40,0	20,0	6,12
43,5	43,5	13,0	6,37

LiAlGe

Es genügten hier wenige Ansätze in dem entsprechenden Verhältnis, um die ternäre C 1_b-Phase nachzuweisen. Die zwischen 800 und 950° C im Eisentiegel hergestellten, metallisch aussehenden Legierungen waren zwar noch schwach heterogen, enthielten aber als Hauptanteil die Flußspatphase. In einer Probe, deren Auswertung in Tab. 3 gegeben ist, war noch etwas Germanium vorhanden, das bei der Temperatur von 800° C nicht vollständig abreagierte. Bei höheren Temperaturen ver-

Tabelle 3. Auswertung eines Pulverdiagramms von LiAlGe mit Cu-Kα-Strahlung*

Index	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(111)	51,4	49,9	sst	115
(200)	68,7	66,6	ms	16
(220)	136,7	133,1	sst	68
(311)	186,7	183,0	st—sst	52
(222)	201,9	199,7	s	4
(400)	268,4	266,2	m	11
(331)	317,6	316,2	mst	17
(420)	333,9	332,8	s	4
(422)	400,4	399,4	st	23
(333) (551)	449,5	449,3	mst	14
(440)	533,1	532,5	m	8
(531)	583,4	582,4	mst	17
(600) (442)	599,0	598,8	ss—s	3
(620)	666,1	665,6	mst	15
(533)	716,0	715,5	m	8
(622)	733,2	732,2	ss	3
(444)	799,5	798,7	ms	6
(551) (711)	848,6	848,6	st	20
(640)	864,5	865,3	ss	3
(642)	α_1 929,5 α_2 933,9	931,8	sst m	37 18
(731) (553)	α_1 979,2 α_2 983,9	981,7	sst m	57 29

* Die Linien von Ge wurden nicht in die Tabelle aufgenommen.

schwindet Germanium, doch wurde hier neben der Hauptmenge an C 1_b ein sehr kleiner Anteil einer niedrigsymmetrischen Kristallart beobachtet, die nicht näher identifiziert wurde. Die Gitterkonstante der C 1-Phase war in allen Fällen mit: $a_w = 5{,}96_5$ gleich groß. Man kann, analog wie bei LiAlSi mit einer Verteilung: Ge in 000, ↷, Al bzw. Li in ¼ ¼ ¼, ↷ und ¾ ¾ ¾, ↷ die Intensitäten sehr gut wiedergeben. Allerdings läßt sich auf Grund der Intensitätsverhältnisse nicht unterscheiden, ob Al und Li über obige Plätze geordnet oder statistisch verteilt sind. Ebenso könnte Lithium über ¼ ¼ ¼, ↷ und ½ 00, ↷ statistisch verteilt sein. Alle übrigen Anordnungen können jedoch ausgeschieden werden. Wenn auch die Zusammensetzung dieser Flußspatphase nicht genau bekannt ist, kann doch im wesentlichen eine formale valenzmäßige Deutung im Sinne $Li^{(+)}Al^{(3+)}Ge^{(4-)}$ gegeben werden bzw. eine Resonanz mit der Pseudo-Zinkblende $Li^+(Al\text{-}Ge)^-$.

„LiGaSi"

Im System: Li—Ga—Si wurden etwa 20 Proben auf dem Schnitt LiGa—Si sowie im Gebiet der Zusammensetzung 1 : 1 : 1 untersucht. Die Herstellung geschah in gleicher Weise wie oben angegeben. Die von *E. Zintl* und *G. Brauer*[10] beobachtete Phase LiGa konnte bestätigt werden, auch stimmt die Gitterkonstante mit: $a_w = 6{,}21$ kX.E. weitgehend mit dem Literaturwert überein. Das Muster LiGa (NaTl-Typ) bleibt praktisch im gesamten Bereich mit Ausnahme der Li-reichen Legierungen bestehen; es sinkt jedoch der Gitterparameter kontinuierlich bis auf $a_w = 6{,}12$ kX.E. Der allmähliche Austausch spricht bereits dafür, daß keine geordnete ABC-Phase gebildet wird. Da die 4 n + 2-Interferenzen im Gegensatz zu LiAlGe nicht oder praktisch nicht auftreten, ist eine weitgehende statistische Verteilung von Ga und Si über die Plätze z. B. 000, ↷ ¼ ¼ ¼, ↷ anzunehmen. Die Li-Ionen (Atomionen) können wieder von den Plätzen: (½ 00, ↷) oder (¾ ¾ ¾, ↷) auswandern oder statistisch zur Hälfte auf diesen Positionen bleiben. In der Intensität macht sich dies nicht bemerkbar. Mit obiger Anordnung erhält man eine gute Wiedergabe der Intensitäten. Alle übrigen Fälle, mit Ordnung bzw. teilweiser statistischer Verteilung nach den möglichen Kombinationen, kommen nicht in Frage oder sind weniger befriedigend (z. B. Ga in 000, ↷ Si in ¼ ¼ ¼, ↷ und Li in ¾ ¾ ¾, ↷). Dagegen kann eine Verteilung mit teilweiser Ordnung: (0,8 Ga + 0,2 Si) in 000, ↷, (0,8 Si + 0,2 Ga) in ¼ ¼ ¼, ↷, bzw. Li wie oben, in Betracht gezogen werden. Dabei käme hinsichtlich des homöopolar gebundenen Diamant- (bzw. Blenden-) Gerüstes die Ähnlichkeit mit dem isoelektronischen GaP (bzw. bei LiAlSi das entsprechende AlP) zum Ausdruck.

[10] *E. Zintl* und *G. Brauer*, Z. phys. Chem. B **20**, 245 (1933).

Abb. 1 zeigt den Verlauf des Gitterparameters von $LiGaSi_x$ mit steigender Menge an Si. Die Probe mit $LiGaSi_{0,8}$ war völlig homogen, dagegen enthielten Legierungen gemäß 33,3 und 37,5 At% Si bereits geringe Anteile einer zweiten Kristallart. Nach diesem Befund nimmt LiGa kontinuierlich Silicium unter Austausch der Ga-Positionen auf bis zur Bildung von etwa LiGaSi. Dementsprechend werden die Intensitäten der ungeraden Reflexe vergleichsweise mit den geraden (4 n) etwas schwächer.

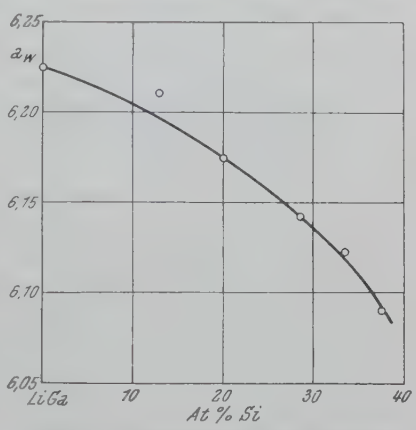


Abb. 1. Gitterkonstante der Mischreihe: LiGa—LiGaSi

Die in der Nachbarschaft von LiGaSi befindliche zweite Kristallart weist ein verhältnismäßig einfaches Pulverdiagramm auf und ist bevorzugt zu beobachten. Es handelt sich offensichtlich um eine ternäre Phase. Die Verhältnisse auf der Li-reichen Seite erweisen sich als kompliziert. In Legierungen mit 42,8 At% Li, 28,6 At% Ga, 28,6 At% Si sowie 50 At% Li, 25 At% Ga, 25 At% Si ist Li_2Si nicht vorhanden, aber eine strukturell verwandte Phase.

Die Reihen: LiMgAs—NaMgAs, LiMgAs—AgMgAs, NaMgAs—AgMgAs

Da bei LiMgAs und AgMgAs die normale Besetzung erfolgt und ferner von NaMgAs bekannt ist, daß es eine C 1-Typ-ähnliche Struktur besitzt, wurden einige Proben in den pseudobinären Systemen untersucht.

LiMgAs—AgMgAs. Legierungen mit 25, 50 und 75 Mol% AgMgAs waren fast homogen und zeigten röntgenographisch den C 1-Typ. Der Gitterparameter* ändert sich naturgemäß wenig, doch treten die Interferenzen: $h + k + l = 4\,n + 2$ mit steigendem Ag-Gehalt merklich zurück, am stärksten bei $Li_{0,5}\,Ag_{0,5}\,MgAs$. Deutlich ist auch der allmähliche, vergleichsweise Intensitätswechsel für die ungeraden Interferenzen und jenen: $h + k + l = 4\,n$. Dies kann am einfachsten durch Austausch von Li- durch Ag-Atomionen erklärt werden. Es bildet sich demnach eine Mischkristallreihe (Li, Ag)MgAs.

---

* Die Gitterkonstante von LiMgAs bzw. AgMgAs war mit 6,18 und 6,20 kX.E. etwas niedriger als in der Literatur angegeben, bzw. früher gefunden wurde. Die Werte für die Mischkristalle lagen jeweils dazwischen, zeigten aber mehr die Tendenz nach einer Kontraktion.

NaMgAs. Das Röntgenogramm dieser Phase läßt sich mit einer tetragonalen Zelle indizieren und hinsichtlich der Intensitäten in erster Näherung mit einer C 1-ähnlichen Anordnung (besser als mit einem

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von NaMgAs mit Cu-Kα-Strahlung

Index *hkl* pseudokubisch	$10^3 \cdot \sin^2\theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\theta$ gef.	Intensität geschätzt
(001)	12,0	12,0	s
(100)	31,0	—	—
(101)	43,0	43,2	sst
(002)	62,0	61,8	mst
(111)	74,0	—	—
(102)	79,0	78,8	m
(003)	108,0	109,2	sst
(112)	110,0		
(200)	124,0	123,8	mst
(201)	136,0	—	—
(103)	139,0	139,1	mst
(210)	155,0	—	—
(211)	167,0	166,7	mst
(113)	170,0	—	—
(202)	172,0	—	—
(004)	192,0	192,2	s
(212)	203,0	203,3	m
(104)	223,0	221,9	s
(203)	232,0	—	—
(220)	248,0	248,5	mst
(114)	254,0	—	—
(221)	260,0	—	—
(213)	263,0	262,2	mst
(300)	279,0	—	—
(301)	291,0	290,3	s
(222)	296,0	296,6	s
(005)	300,0	—	—
(310)	310,0	309,5	s
(204)	316,0	315,9	s
(311)	322,0	—	—
(302)	327,0	329,0	s
(105)	331,0		
(214)	347,0	347,2	s
(223)	356,0	357,2	st
(312)	358,0		
(115)	362,0	—	—
(303)	387,0	385,8	s
(320)	403,0	—	—
(321)	415,0	414,9	m
(313)	418,0	418,3	s
(205)	424,0	—	—
(006)	432,0	432,1	ss

C 38-Typ) deuten. Eine vollständige Strukturbestimmung steht jedoch noch aus. Als Gitterparameter für die gegenüber der pseudokubischen um 45° gedrehte Zelle ergibt sich: $a = 4{,}41$ und $c = 7{,}04$ kX.E.

LiMgAs—NaMgAs. Mischungen gemäß Ansätzen mit 25 und 50 Mol% NaMgAs ergaben nur reinen C 1-Typ. Die 4 n + 2-Linien gehen etwas zurück, was für den Austausch von Li durch Na spricht. Allerdings nimmt der Gitterparameter mit zunehmendem Na-Gehalt ab, obwohl man nach dem entsprechenden Zellvolum von NaMgAs bei einem gewöhnlichen Austausch eine Zunahme erwarten würde. Dies kann mit einer etwas wechselnden Menge an Alkali (Li + Na) zusammenhängen. Die Probe mit 75 Mol% NaMgAs erwies sich bereits als heterogen: (Li, Na)MgAs(C 1) + NaMgAs.

AgMgAs—NaMgAs. Ein teilweiser Austausch besteht insofern, als der C 1-Typ Na aufnimmt, unter Bildung von (Ag, Na)MgAs. Die Gitterkonstante des Mischkristalls in einer ziemlich homogenen Probe mit 25 Mol% NaMgAs ist mit: $a = 6{,}18$ kX.E. etwas kleiner als für reines AgMgAs. Die meisten der NaMgAs-reichen Proben waren jedoch nicht mehr einheitlich.

LiMgBi—Mg_2Pb. Proben mit 25, 50 und 75 Mol% Mg_2Pb wurden wie oben im zugeschweißten Eisentiegel aus den metallischen Komponenten erschmolzen. Die Legierungen mit 75 und 50 Mol% Mg_2Pb waren schwach bzw. stark heterogen. Sie bestehen aus (Li, Mg_x)Mg_{1+x}(Bi, Pb_x)- bzw. (Mg, Li_x)Mg_{1+x}(Pb, Bi_x)-Mischkristallen. Im Röntgenogramm der Probe mit 25 Mol% Mg_2Pb tritt dagegen nur ein einziger Mischkristall auf, dessen Gitterkonstante (6,74 kX.E.) sich jedoch praktisch nicht von jener für reines LiMgBi (6,73 kX.E.) unterscheidet. Die Gitterkonstante des Mg_2Pb-reichen Mischkristalls verkleinert sich bei Einbau von LiMgBi von $6{,}80_1$ kX.E. auf $a = 6{,}79_3$ kX.E. In den Intensitäten macht sich der Austausch von Mg und Li kaum bemerkbar*.

LiAlSi—Mg_2Si. Auf Grund der Röntgenbefunde von Proben mit 30, 50 und 70 Mol% Mg_2Si besteht keine ausgeprägte Mischkristallbildung. Bei 30 Mol% Mg_2Si findet man einen LiAlSi-Mischkristall mit einer Gitterkonstante von: $a_w = 5{,}92$ kX.E., die innerhalb des Bereiches für LiAlSi, und zwar nach der Li-armen Seite zu liegt. Ein einfacher Austausch mit Mg sollte eindeutig zu einem größeren Parameter führen. Mg_2Si bleibt unverändert.

LiMgSb—Mg_2Sn. In Quarz-Tiegeln hergestellte Produkte gemäß einem Ansatz LiMgSb enthielten in der Hauptsache diese ternäre Phase, daneben aber noch eine schwächer streuende, nicht identifizierbare Kristallart. Zweifellos tritt eine teilweise Reaktion mit dem SiO_2 ein,

* Auch bei Ansätzen von LiMgP und Mg_2Si war kein Hinweis auf merkliche gegenseitige Löslichkeit festzustellen.

was sich offensichtlich auch in der kleineren Gitterkonstante: $a_w = 6{,}58$ kX.E. bemerkbar macht. Wird LiMgSb dagegen im Eisentiegel (1000° C, 1½ Stdn.) erschmolzen, so liefert der Ansatz eine völlig homogene Masse; die Gitterkonstante stimmt hier mit $6{,}60_6$ kX.E. sehr gut mit dem Literaturwert überein. Die Proben mit 20 und 25 Mol% Mg_2Sn sind röntgenographisch einphasig, allerdings war die Legierung mit 20 Mol% Mg_2Sn wieder im Quarztiegel erschmolzen. Die Gitterkonstante ist demnach wieder etwas kleiner, infolge Substitution durch Si oder durch Unterbesetzung der Li-Plätze. Die Legierung mit 25 Mol% Mg_2Sn (30 Stdn. bei 400° C rekristallisiert) liegt mit einer Gitterkonstante von 6,64 kX.E. genau auf der Verbindungslinie zwischen den Werten von LiMgSb und Mg_2Sn. Im Mittelgebiet traten bei mehrfachen Ansätzen mit 40, 50, 60 und 75 Mol% Mg_2Sn, stets 2 C 1-Phasen auf, entsprechend einem LiMgSb-reichen und einem Mg_2Sn-reichen Mischkristall, obwohl die Legierungen immer aus den metallischen Elementen zusammengeschmolzen wurden. Die kleinste Gitterkonstante auf der Mg_2Sn-Seite lag bei $6{,}70_8$ kX.E. für den Hauptanteil bei 60 Mol% Mg_2Sn. Bei wiederholten Ansätzen wechselten sowohl die Mengen der beiden C 1-Phasen, wie auch deren Gitterkonstanten, was vermutlich auf eine Seigerung zurückzuführen ist. In jedem Falle besteht eine merkliche Löslichkeit für beide Komponenten ineinander und ein lückenloser Übergang ist möglich.

NiMgSb—NiMnSb. Beide Phasen gehören zum ternären Flußspattyp[11, 12] der Abart CuMgSb. Bei NiMnSb ist von *L. Castelliz*[11] der lückenlose Übergang zur *Heusler*-Phase Ni_2MnSb gefunden worden. Für NiMgSb ist dies zwar nicht bewiesen, aber aus der Zuordnung der ternären Phase nach *P. Rahlfs*[13] wahrscheinlich. Die Herstellung der Proben erfolgte in diesem Fall wieder durch Schmelzen der Komponenten (die Mn-reichen in Form von Preßlingen) in zugeschweißten Eisentiegeln. Es sei ausdrücklich vermerkt, daß sich der Regulus einwandfrei vom Tiegel ablöste und keinerlei Eisenaufnahme stattfand. Die Ansätze waren entsprechend NiMgSb, NiMnSb sowie Mischungen mit 15, 30, 35, 50, 60, 70 und 85 Mol% NiMnSb.

Die Auswertung dieser Reihe läßt einen lückenlosen Übergang erkennen, sowohl am Gang der Gitterkonstanten (Abb. 2) wie am Intensitätswechsel der Interferenzen: $(h\,k\,l)$ = ungerade einerseits und $h + k + l = 4\,n + 2$ andererseits. Während bei NiMnSb benachbarte Linien, z. B. (111) und (200), fast gleiche Intensität aufweisen, ist bei NiMgSb die (111)-Interferenz viel kräftiger als (200). Dem-

[11] *L. Castelliz,* Mh. Chem. **82**, 1059 (1951).
[12] *H. Nowotny* und *B. Glatzl,* Mh. Chem. **83**, 237 (1952).
[13] *P. Rahlfs,* Metallwirtschaft **16**, 640 (1958).

nach tauschen hier einfach die Mg- mit den Mn-Bausteinen aus. Die Gitterkonstante von NiMnSb: $a_w = 5{,}90_3$ kX.E. stimmt mit früheren Angaben vollkommen überein. Das gilt auch für NiMgSb, wo $a_w = 6{,}03_3$ kX.E. gefunden wurde.

CuMgSn—Mg₂Sn. Während Mg_2Sn zum Normaltyp gehört, ist die von *E. I. Gladyshevskii* und *P. I. Kripjakevich*[14] aufgefundene C 1-Phase vom CuMgSb-Typ. In den auf analoge Weise wie oben hergestellten Proben (25, 50 und 75 Mol%) treten nur die Ausgangsphasen auf, wobei keinerlei Änderung der Gitterparameter festzustellen ist. Der Grund hiefür liegt in der verschiedenen Anordnung. Allerdings ist auch der Radienunterschied (Cu-Mg) beträchtlich; er liegt wesentlich höher als die 15%-Grenze. Für CuMgSn fanden wir: $a_w = 6{,}21_5$ kX.E., womit die Angaben der obengenannten Autoren bestätigt werden.

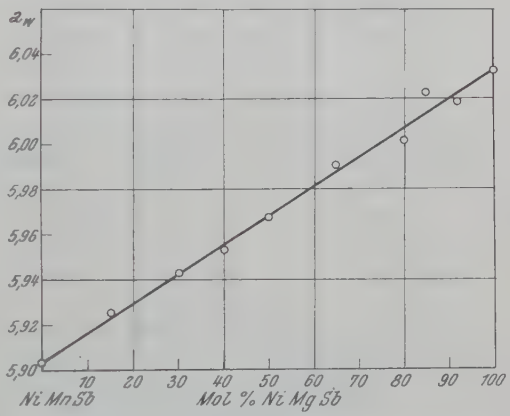


Abb. 2. Gitterkonstante der Mischreihe: NiMnSb—NiMgSb

CuMgSb—CuAl₂ und AlSb—CuMgAl. In diesem System (Cu—Mg—Al—Sb) ist das Zusammentreffen der Typen: Blende, Flußspat, $CuAl_2$ als Polyflußspatgitter und *Laves*-Phase von Interesse. Legierungen der Ausgangsverbindungen und solche mit Ansätzen gemäß dieser Schnitte: 30, 50 und 70 Mol% $CuAl_2$, ferner mit 30 und 50 Mol% [Cu(2)MgAl] wurden erschmolzen. AlSb, $CuAl_2$, $Cu_6Mg_2Al_5$ und CuMgSb sowie eine weitere Cu-Al-Mg-Phase wurden identifiziert. Es tritt offenbar eine Mischungslücke in der Schmelze auf. Der metallische Teil enthält die $Cu_6Mg_2Al_5$-Phase, der dunkle die C 1-Phase. Die *Laves*-Phase tritt je nach dem Cu-Gehalt mit wechselnden Gitterkonstanten auf, in Übereinstimmung mit dem Befund von *F. Laves* und *K. Löhberg*[15]. Als stabile Phasen erweisen sich der C 1-Typ sowie eine Al-reiche Phase mit einer Struktur, die sich vom B 2- bzw. *Heusler*-Typ herleitet. In der C 1-Phase CuMgSb erfolgt dabei ein teilweiser Austausch durch Al unter Abnahme des Parameters.

---

[14] *E. I. Gladyshevskii* und *P. I. Kripjakevich*, Doklady Akad. Nauk USSR **102**, 743 (1955).

[15] *F. Laves* und *K. Löhberg*, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. N. F. **1**, 36 (1936).

Zur Stereochemie konjugierter Systeme, 1. Mitt.:

Eindeutige Benennung von Konstellationen konjugierter Systeme

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

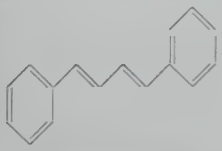
Die bekannten Begriffe *cis* und *trans* werden durch den Begriff *inter* ergänzt und für den dreidimensionalen Raum definiert. Fußend auf der Internationalen Nomenklatur (IUPAC) wird ein in acht Regeln gefaßtes System vorgeschlagen, das die eindeutige Charakterisierung aller möglichen räumlichen Konstellationen beliebiger konjugierter Systeme durch die Benennung gestattet.

Die Isomerieerscheinungen konjugierter Verbindungen (Konjuene) gehen entweder auf Kettenisomerie oder auf geometrische Isomerie zurück. Die Kettenisomeren ein und derselben Bruttoformel besitzen, entsprechend ihrem verschiedenen Bau (Verzweigungen), wesentlich verschiedene Eigenschaften, und werden deshalb als individuelle Konjuene angesehen. In den geometrischen Isomeren eines bestimmten Konjuens sind zwar die einzelnen Atome und Bindungen in einer bestimmten, festen Reihenfolge angeordnet, ihre räumliche Lage kann aber innerhalb gewisser Grenzen variieren. Jede räumlich definierte Anordnung bezeichnen wir als eine Konstellation (Konformation) des betreffenden konjugierten Systems. Im Zuge einer z. Zt. noch laufenden theoretischen Untersuchung bestimmter stereochemischer Probleme bei konjugierten Systemen hat es sich als notwendig erwiesen, eine Bezeichnungsweise für die Konstellationen eines Konjuens zu entwickeln, die den räumlichen Bau der betreffenden Konstellation wiedergibt und so zwischen den einzelnen Konstellationen eines Konjuens zu unterscheiden gestattet.

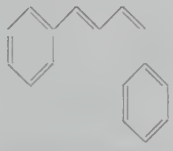
E. A. Braude und *C. J. Timmons*[1] haben zwar die Bezeichnung Konformation (Konstellation) für jene stereochemischen Formen reserviert, die durch eine Energiebarriere unter 20 kcal/mol voneinander getrennt werden, während sie stereochemische Formen mit einer Energiebarriere über 20 kcal/mol als Konfigurationen bezeichnen. Wenn hier von den Konstellationen eines bestimmten Konjuens gesprochen wird, soll dies aber keineswegs eine derartige Aussage über die Höhe der Energiebarriere beinhalten.

Zur Charakterisierung der einzelnen geometrischen Isomeren und Konstellationen wird im allgemeinen uneinheitlich vorgegangen und meist ein Weg gewählt, der für den speziellen Fall besonders günstig erscheint*.

So unterscheidet man z. B. die beiden geometrischen Isomeren des Butadiens einfach als *trans*- und *cis*-Butadien, wobei man hier auf die relative Stellung der Doppelbindungen Bezug nimmt. In anderen Fällen, z. B. in dem des 1,4-Diphenylbutadiens[3], benutzte man aber die relative Stellung der Einfachbindungen zur Charakterisierung verschiedener stereochemischer Formen:



„trans-trans"



„trans-cis"

„cis-cis"

Diese Bezeichnungsweise ist wegen Fehlens einer Angabe über die relative Stellung der Doppelbindungen nicht eindeutig; das *trans-trans*-1,4-Diphenylbutadien könnte z. B. auch auf folgende Weise aufgefaßt werden:

„trans-trans"-Form des 1,4-Diphenyl-*„cis*-butadiens"

W. F. Forbes und *W. A. Mueller*[4] schlugen vor einiger Zeit vor, die relative Stellung eines Paares konjugierter Doppelbindungen durch *„s-cis"* bzw. *„s-trans"* und die relative Stellung von Einfachbindungen durch *„d-cis"* bzw. *„d-trans"* zu charakterisieren**.

---

* Auch in den vom Nomenklaturausschuß der IUPAC herausgegebenen Nomenklaturregeln[2] sind keine Hinweise für die Bildung stereochemischer Bezeichnungen enthalten.

** *s* (abgeleitet von single bond) bzw. *d* (abgeleitet von double bond) sollen in diesem Zusammenhang andeuten, daß die *cis-trans*-Isomerie der Doppel- bzw. Einfachbindungen von der eingeschlossenen Einfach- (*s*) bzw. Doppelbindung (*d*) aus betrachtet wird.

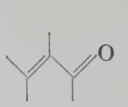
[1] J. Chem. Soc. [London] **1955**, 3766.

[2] Règles de Nomenclature pour la Chimie Organique, élaborées par la Commission de Nomenclature de Chimie Organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1207—68.

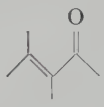
[3] *A. Sandoval* und *L. Zechmeister*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 553 (1947).

[4] Canad. J. Chem. **34**, 1347 (1956).

Daher bezeichnen *W. F. Forbes* und *R. Shilton*[5] die geometrischen Isomeren als

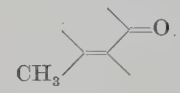


bzw.

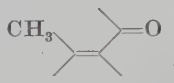


„*s-trans* conformation" „*s-cis* conformation

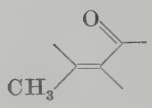
und *G. H. Stewart* und *H. Eyring*[6] die des Crotonaldehyds (unter Fortlassung der Bindestriche) als



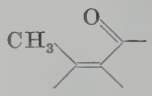
d trans s trans



d cis s trans



d trans s cis



d cis s cis

Wie die angeführten Beispiele zeigen, führt der *Forbes*sche Nomenklaturvorschlag zwar zur eindeutigen Charakterisierung ebener Konjuene, ist aber — besonders für längere Systeme — etwas unhandlich.

Die Begriffe *cis* und *trans* wurden ursprünglich für eben gebaute Äthylenderivate und Konjuene eingeführt. Die Propellerstruktur des gasförmigen Diphenyls, bei dem nach den von *O. Bastiansen*[7] ausgeführten Elektronenbeugungsmessungen die C-Atome der Phenylringe in je einer Ebene liegen, die Ebenen der beiden Ringe aber um etwa 45° zueinander geneigt sind, zeigt, daß die Atome konjugierter Systeme nicht immer unbedingt eben angeordnet sein müssen. In dieselbe Richtung weisen auch die Beobachtungen scg. „verbotener" *cis*-Doppelbindungen[8, 9], die der strengen Gültigkeit der *Pauling-Zechmeister*schen Regel[10] zuwider laufen. Alle diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß unter bestimmten Umständen eine nicht-ebene Konstellation eines Konjuens energetisch begünstigter sein kann als die ihr am nächsten kommende ebene Konstellation. Im Hinblick auf diese Möglichkeiten erscheint es notwendig, die Begriffe *cis* und *trans* für den dreidimensionalen Raum zu definieren.

Wurden ursprünglich die Begriffe *cis* und *trans* zur Charakterisierung der relativen Stellung (einfach gebundener) Substituenten an der Doppelbindung eingeführt und später auch zur Charakterisierung der relativen Stellung konjugierter Doppelbindungen herangezogen, so ist es aus formaltechnischen Gründen zweckmäßig, mit *cis* und *trans* in konjugierten

[5] J. Amer. Chem. Soc. **81**, 786 (1959).
[6] J. Chem. Educ. **35**, 550 (1958).
[7] Acta chem. scand. **3**, 408 (1949).
[8] *C. F. Garbers, C. H. Eugster* und *P. Karrer*, Helv. Chim. acta **35**, 1850 (1950).
[9] *W. Oroshnik, G. Karmas* und *A. D. Mebane*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 295 (1952).
[10] *L. Zechmeister, A. L. Le Rosen, W. A. Schroeder, A. Polgár* und *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1940 (1943).

Systemen ausschließlich die relative Stellung von (Einfach- oder Doppel-) Bindungen zu charakterisieren.

Wie bereits im *Forbes*schen Nomenklaturvorschlag[4] zum Ausdruck kommt, kann die relative Stellung einer Bindung in einem konjugierten System nur auf die für sie vorletzte Bindung dieses Systems bezogen werden. Sind l, m und n drei beliebige aufeinander folgende Bindungen eines konjugierten Systems (entweder sind wegen des alternierenden Wechsels von Einfach- und Doppelbindungen im konjugierten System l und n Einfachbindungen und m die von ihnen eingeschlossenen Doppelbindung oder l und n sind Doppelbindungen und m die von diesen eingeschlossene Einfachbindung), wird die relative Stellung von n also auf l bezogen. Um diese zu definieren, denke man sich durch die Bindungen l und m eine Ebene E gelegt, die entlang der (mittleren) Bindung m durch eine auf sie senkrecht stehende Ebene N geschnitten werde (Abb. 1). Befinden sich die beiden Bindungen l und n auf der gleichen Seite der Ebene N, ist n als *cis*, andernfalls als *trans* zu bezeichnen. Liegt aber die Bindung n in der Ebene N, ist sie weder *cis* noch *trans* zu l; eine derartige relative Stellung zweier Bindungen zu einander soll mit *inter** bezeichnet werden. Die *inter*-Stellung zweier Bindungen besitzt insofern eine bedeutungsvolle quantenchemische Konsequenz, als durch sie das ursprüngliche Resonanzsystem in zwei miteinander nicht mehr in Resonanz stehende Teile entkoppelt wird. Befinden sich die Bindungen l und n in *inter*-Stellung zueinander, wirkt die Bindung m als entkoppelnde Bindung.

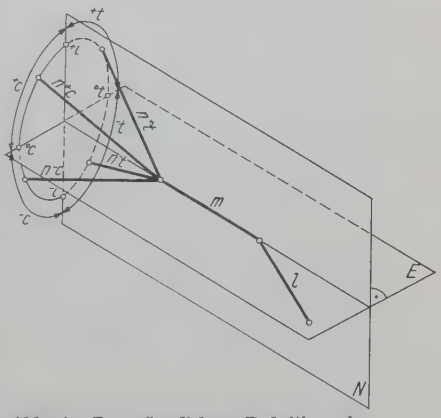


Abb. 1. Zur räumlichen Definition der relativen Stellungen von Bindungen. Vier verschiedene nicht-planare relative Stellungen der Bindung n zur Bindung l sind eingezeichnet: ^{45}t, ^{60}c, ^{-45}c und ^{-60}t

Um die in Abb. 1 dargestellten verschiedenen räumlichen Lagen der Bindung n eindeutig charakterisieren zu können, ist es notwendig, das Bezugssystem, die Ebenen E und N, eindeutig zu orientieren, wozu die folgende Konvention vorgeschlagen wird:

1. Drehe das betrachtete Molekül so im Raume, daß die durch die Bindungen l und m bestimmte Ebene E horizontal zu liegen kommt und daß ferner

---

* Herrn Dr. *A. Siegel* danke ich die freundliche Diskussion dieser und anderer Bezeichnungsmöglichkeiten.

2. man beim Einbiegen von der Bindung l in die Bindung m eine Linkskurve machen muß (das entspricht einer Bewegung in der Ebene E in der dem Uhrzeiger entgegengesetzten Richtung).

Durch diese Orientierung von E ist auch N eindeutig bestimmt. Die Lage der Bindung n läßt sich einfach, eindeutig und völlig unabhängig von der Bindungslänge durch den (spitzen) Neigungswinkel charakterisieren, den die durch die Bindungen m und n gegebene Ebene B (in Abb. 1 nicht eingezeichnet) mit der Ebene E einschließt, wenn man durch Konvention weiters festlegt, daß dieser Winkel oberhalb von E positiv, unterhalb von E negativ zu zählen ist. In Abb. 1 ist die Bindung n etwa in den Stellungen ${}^{45}t$, ${}^{60}c$, ${}^{-45}c$ und ${}^{-60}t$ eingezeichnet. In diesen Abkürzungen bedeuten t und c *trans* bzw. *cis* und die vorgesetzten Hochzahlen geben den Neigungswinkel zwischen den Ebenen E und B in Winkelgraden an. Definitionsgemäß ist ${}^{90}t = {}^{90}c =$ *inter*-Stellung oberhalb der Ebene E, die durch ${}^{+}i$ abgekürzt werden soll. Ebenso besteht die Identität ${}^{-90}t = {}^{-90}c = {}^{-}i$ (*inter*-Stellung unterhalb der Ebene E). Ein allgemeiner Neigungswinkel α führt zu den allgemeineren Symbolen ${}^{\alpha}t$, ${}^{\alpha}c$, ${}^{-\alpha}c$ und ${}^{-\alpha}t$, die zu ${}^{+}t$, ${}^{+}c$, ${}^{-}c$ bzw. ${}^{-}t$ abgekürzt werden. Bei Koplanarität der Bindungen l, m und n beträgt der Winkel $\alpha = 0°$; ${}^{0}t$ bzw. ${}^{0}c$ charakterisieren daher die streng koplanare *trans*- bzw. *cis*-Stellung der Bindungen l und n. Zur Beschreibung von Atropisomeren (Bsp. 9, Abb. 2) genügt die einfache Symbolik ${}^{+}t$, ${}^{+}i$, ${}^{+}c$, ${}^{0}c$, ${}^{-}c$, ${}^{-}i$, ${}^{-}t$ und ${}^{0}t$; bei Berechnungen intramolekularer Wechselwirkungen z. B. aber, wird man wohl die Winkel α mit festlegen, also die feinere Symbolik ${}^{\alpha}t$ usw. benützen müssen. Kann oder soll eine Konstellation nur grob festgelegt werden, kann t, c und i für die Gesamtheiten von ${}^{+}t$, ${}^{-}t$, ${}^{0}t$ bzw. ${}^{+}c$, ${}^{-}c$, ${}^{0}c$ bzw. ${}^{+}i$, ${}^{-}i$ stehen. Die weiter unten vorgeschlagenen Bezeichnungsregeln sind für die allgemeinen Begriffe t, c und i formuliert, lassen sich aber unschwer auf die verfeinerten Symbole übertragen.

Konstellationen mit *inter*-gestellten Bindungen (Entkopplungen) werden im allgemeinen nur selten realisiert sein, da ihre Energieinhalte fast stets die Spitzen der Isomerisierungspotentialwälle bilden, doch wurde erst kürzlich eine entkoppelte Konstellation für das Hexaphenyl-benzol[11] als sehr wahrscheinlich diskutiert. Im allgemeinen läßt sich erwarten, daß beim Auftreten von Entkopplungen in Konjuenen die entkoppelnden Bindungen Einfachbindungen sind.

Da die für die Bezeichnung der relativen Lage einer bestimmten Bindung als Bezugssystem dienende Ebene E durch die beiden vorangehenden Bindungen bestimmt wird, wechselt in einer nicht eben gebauten Konstellation die Bezugsebene E ihre Lage von Bindung zu Bindung und damit auch die Richtung von „oberhalb" bzw. „unterhalb" der Ebene E. In einer koplanaren Konstellation fallen zwar alle Bezugsebenen E mit der Molekülebene zusammen, die Richtung „oberhalb" bzw. „unterhalb" der Ebene E wechselt jedoch bei *trans*-Verknüpfungen alternierend, weil wir oben gefordert haben, daß man beim Einbiegen von einer Bindung in die ihr folgende eine Linkswendung zu machen haben. Zweifellos ist dies ein Nachteil der oben vorgeschlagenen Konvention, der aber durch das eindeutige und einfache Bezugsschema aufgewogen werden dürfte.

Aus den bisherigen Darlegungen ergibt sich als

---

[11] *A. Almenningen, O. Bastiansen* und *P. N. Skancke,* Acta chem. scand. **12**, 1215 (1958).

Regel 1: *Die relative Stellung einer Bindung in einem konjugierten System wird auf die für sie vorletzte Bindung in diesem bezogen. Die relative Stellung der Bindung wird in einem konventionell festgelegten, oben näher beschriebenen Bezugssystem durch einen der folgenden Sätze von Symbolen ausgedrückt:*

Satz I: ${}^{\alpha}t,\ {}^{+}i,\ {}^{\alpha}c,\ {}^{0}c,\ {}^{-\alpha}c,\ {}^{-}i,\ {}^{-\alpha}t,\ {}^{0}t;$
Satz II: ${}^{+}t,\ {}^{+}i,\ {}^{+}c,\ {}^{0}c,\ {}^{-}c,\ {}^{-}i,\ {}^{-}t,\ {}^{0}t;$
Satz III: $t,\ i,\ c.$

Wie oben dargelegt, kann die relative Stellung einer Bindung in einem Konjuen *trans* (*t*), *cis* (*c*) oder *inter* (*i*) sein. Für die eindeutige Bezeichnung einer bestimmten Konstellation eines Konjuens genügt es anzugeben, welche Bindungen *cis*- bzw. *inter*-gestellt sind, wenn durch Konvention festgesetzt wird, daß alle übrigen, nicht näher charakterisierten Bindungen *trans*-gestellt sind. Es empfiehlt sich, die *trans*-gestellten Bindungen nicht zu indizieren, weil in den natürlich vorkommenden acyclischen Konjuenen (Carotinoide usw.) und in den ebenen Konstellationen konjugierter Systeme[12] die *trans*-gestellten Bindungen zahlenmäßig bei weitem überwiegen.

Da die feinere Symbolik drei verschiedene Möglichkeiten der *trans*-Stellung unterscheidet, kann bei Verwendung dieser Symbolik nur auf die Indizierung eines dieser Symbole, z. B. ${}^{0}t$, verzichtet werden. In diesem Falle sind auf ${}^{+}t$ und ${}^{-}t$ bzw. ${}^{\alpha}t$ und ${}^{-\alpha}t$ die folgenden Regeln sinngemäß anzuwenden. Es folgt daher als

Regel 2: *In der Benennung der Konstellation werden nicht angegeben bei Verwendung der Symbole des Satzes*

I oder II ..... ${}^{0}t,$
III ..... $t.$

Cis- und *inter*-gestellte Bindungen lassen sich auf dem folgenden Wege kurz und einfach indizieren:

Regel 3: *Man setzt vor den Namen des konjugierten Systems die Nummer des Atoms, von dem die cis- bzw. inter-gestellten Bidung ausgeht, und fügt dieser Nummer das die relative Stellung dieser Bindung nach Regel 1 kennzeichnende Symbol an. Ist das betreffende Atom kein C-Atom, schiebt man sein Atomsymbol zwischen Nummer und Zusatz ein.*

Die so konstruierte Benennung einer Konstellation läßt sofort erkennen, ob eine Einfach- oder Doppelbindung *cis*- bzw. *inter*-gestellt ist: Stimmen die dem Namen vorgesetzten Nummern mit den nach der Regel A.3.1 der IUPAC-Nomenklatur[2] zur Bezeichnung der Lage der Doppelbindungen nachzusetzenden Nummern überein, ist eine Doppelbindung *cis*- bzw. *inter*-gestellt, andernfalls eine Einfachbindung (Bsp. 3, Abb. 2).

Gekreuzt konjugierte Systeme sind dadurch gekennzeichnet, daß von einem Atom einer Doppelbindung, konjugiert zu dieser, zwei ungesättigte Ketten ausgehen. Eine dieser beiden Ketten wird als Substituent betrachtet, u. zw. in Anlehnung an die Regel A. 3.4 der IUPAC-Nomenklatur[2] diejenige,

[12] 2. Mitt. dieser Reihe, s. nächste Arbeit, Mh. Chem. **91**, 898 (1960).

die eine geringere Anzahl konjugierter Doppelbindungen enthält. Sind jedoch beide Ketten von diesem Standpunkt aus gleichwertig, wird die *cis*-gestellte

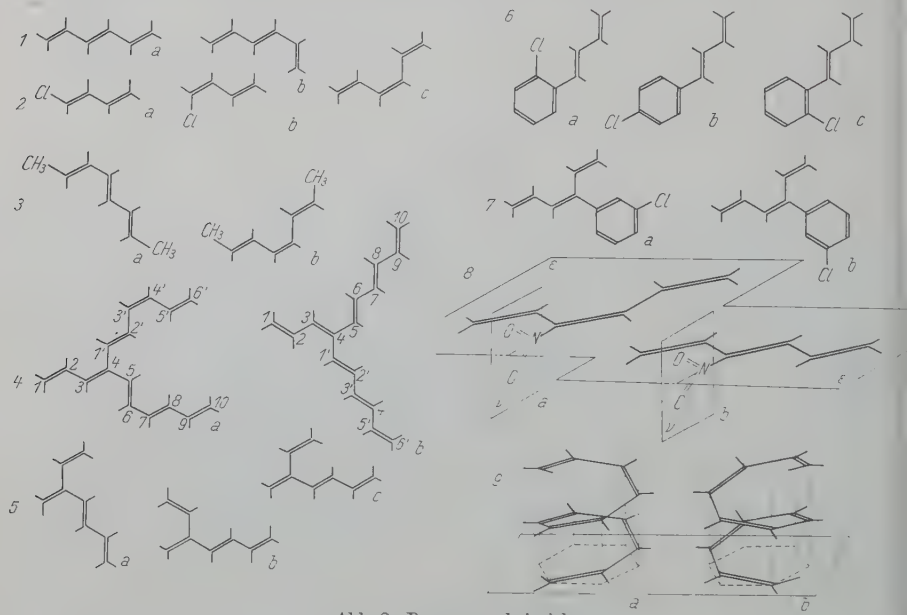


Abb. 2. Benennungsbeispiele:

1. a) *tt*-Hexatrien-(1,3,5)
   b) 3*c*-Hexatrien-(1,3,5)
   c) 4*c*-Hexatrien-(1,3,5)
2. a) *tt*-1-Chlor-butadien-(1,3)
   b) 1*c*-Chlor-butadien-(1,3)
3. a) 4*c*-Octatrien-(2,4,6)
   b) 5*c*-Octatrien-(2,4,6)
4. a) 4-[4′*c*-Hexatrienyl-(1′,3′,5′)]-5*c*, 7*c*-dekapentaen-(1,3,5,7,9)
   b) 4-[*tt*-Hexatrienyl-(1′,3′,5′)]-5*c*-dekapentaen-(1,3,5,7,9)
5. a) 2-Vinyl-3*c*-hexatrien-(1,3,5)
   b) 2*c*-Vinyl-hexatrien-(1,3,5)
   c) *tt*-2-Vinyl-hexatrien-(1,3,5)
6. a) 1-[2′*c*-Chlor-phenyl]-butadien-(1,3)
   b) *tt*-1-[4′-Chlor-phenyl]-butadien-(1,3)
   c) *tt*-1-[2′-Chlor-phenyl]-butadien-(1,3)
7. a) 3-[3′*c*-Chlor-phenyl]-4*c*-hexatrien-(1,3,5)
   b) 3-[3′*c*-Chlor-phenyl]-4*c*-hexatrien-(1,3,5)
8. a) 3*i*-Nitro-4*c*-hexatrien-(1,3,5)
   b) 3*i*-Nitro-hexatrien-(1,3,5)
9. a) +*c*+*c*-Dodekahexaen-(1,3 5,7,9,11)
   b) ⁻*c*⁻*c*-Dodekahexaen-(1,3,5,7,9,11)
   (9a und 9b sind Atropisomere)

Kette als Substituent betrachtet (Regel 4). Dieses Vorgehen hat wegen der weiter unter folgenden Regel 5 den Vorteil, die relative Stellung des Substituenten an der Verzweigung nicht indizieren zu müssen.

Die Regel 4 ist mit der Regel A.3.4 der IUPAC-Nomenklatur[2] insofern nicht in völliger Übereinstimmung, als nach ihr nicht die Kette mit den meisten Doppelbindungen, sondern die mit der längsten durchlaufenden Konjugation als Stammverbindung angesehen wird. So ist nach Regel 4 die im Beispiel 4a der Abb. 2 gegebene Struktur als 4-[4′*c*-Hexatrienyl-(1′,3′,5′)]-5*c*-7*c*-

dekapentaen-(1,3.5.7.9), nach der IUPAC-Nomenklatur aber als 7-Allylidentridekahexaen-(1.3.5.8.10.12) zu bezeichnen. Diese geringfügige Abweichung von der IUPAC-Nomenklatur scheint aber durch die durch sie erzielten Vereinfachungen gerechtfertigt zu sein.

Die relativen Stellungen der Bindungen in der bei gekreuzter Konjugation als Substituent aufgefaßten Seitenkette lassen sich einfach indizieren, wenn man die relative Stellung der ersten Doppelbindung dieser Ketten auf diejenige Doppelbindung der Stammkette bezieht, mit der sie durch eine Einfachbindung verbunden ist. In den Strukturen der Beispiele 5 a und c der Abb. 2 steht somit die Vinylgruppe *trans* zur Hauptkette, im Beispiel 5 b aber *cis* zu dieser.

Wir formulieren daher wie folgt die

Regel 4: *Bei gekreuzt konjugierten Systemen betrachtet man die Kette mit der längsten durchlaufenden Konjugation als Stammkette, die Verzweigung mit der kürzeren Konjugation als Substituent. Sind beide Verzweigungen gleichwertig, betrachte man die cis-gestellte Verzweigung als Substituent. Die relative Stellung der ersten Doppelbindung der Seitenkette wird auf die verzweigende Doppelbindung der Stammkette bezogen.*

Zumeist sind die in konjugierten Ketten vorkommenden Atome maximal dreibindig* und ihre Bindungen liegen (zumindest näherungsweise) in einer Ebene. Da die Atome, die die Innenglieder einer konjugierten Kette bilden, zwei dieser Bindungen innerhalb der Kette verbrauchen, und die relativen Stellungen dieser Bindungen in der Benennung der Konstellation angegeben sind, ist die relative Stellung der dritten Bindung der inneren Atome einer Kette eindeutig festgelegt und braucht daher nicht indiziert werden. Wir erhalten somit als

Regel 5: *Die relative Stellung von Bindungen, mit denen Substituenten an die inneren Atome einer konjugierten Kette gebunden sind, werden nicht indiziert.*

Die endständigen Atome einer konjugierten Kette haben aber zwei unverbrauchte Bindungen, deren relative Stellung auf die ihnen am nächsten stehende (das ist die erste oder die letzte) Einfachbindung des konjugierten Systems zu beziehen und nach Regel 3 zu indizieren ist. Es folgt daher die

Regel 6: *Die relativen Stellungen der Bindungen, die von endständigen Atomen der konjugierten Kette ausgehen, werden auf die ihnen zunächstliegende Einfachbindung des konjugierten Systems bezogen.*

Sind die Substituenten eines konjugierten Systems konjugierte Ringe, die ihrerseits ebenfalls substituiert sind, so sind für diejenigen Substi-

* In Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit ungesättigten Liganden können u. U. die Zentralatome an der Konjugation teilnehmen und so konjugierte Ketten mit Atomen höherer Bindigkeit aufbauen. Vgl. hierzu auch den Diskussionsvortrag von Herrn Dr. *E. Bayer* (TH Karlsruhe) bei der GDCh-Hauptversammlung 1960 in Stuttgart.

tuenten des Ringes, die nicht auf der Verlängerung der Bindung zwischen Konjuen und Ring liegen, zwei verschiedene relative Stellungen in bezug auf die konjugierte Kette möglich. Um diese zu charakterisieren, betrachte man die Bindung zwischen Ring und Kette als der Bindung *m* und die Bindung zwischen dem Substituenten des Ringes und dem Ring als der Bindung *n* in Abb. 1 entsprechend. Die relative Stellung der letzteren kann dann in der oben angegebenen Weise auf diejenige Bindung des konjugierten Systems bezogen werden, die der Bindung zwischen Ring und Kette vorangeht. Die Bezeichnung des Ortes des Substituenten des Ringes erfolgt nach den üblichen Regeln[2], die Charakterisierung seiner relativen Stellung nach Regel 3. Die Beispiele 6 und 7 der Abb. 2 illustrieren die Anwendung dieser

Regel 7: *Sind die Substituenten eines Konjuens konjugierte Ringe, die ihrerseits ebenfalls substituiert sind, so ist die relative Stellung der Bindung zwischen Substituent und Ring auf diejenige Bindung des Konjuens zu beziehen, die zu dem Atom führt, an welchen der Ring substituiert ist. Liegt der Substituent des Ringes auf der Verlängerung der Bindung zwischen Kette und Ring, ist er wegen eindeutiger Lage nicht zu indizieren.*

Bei der Benutzung dieses Nomenklaturvorschlages besäße eine Konstellation mit nur *trans*-gestellten Bindungen keine Charakterisierung ihres sterischen Baues und ihre Benennung würde mit dem allgemeinen, sterisch nicht weiter spezifizierten Namen des Konjuens identisch sein, was zu Unklarheiten und Verwechslungen Anlaß geben müßte. Um dies zu vermeiden, fordert die letzte

Regel 8: *Der Benennung von Konstellationen, in denen alle indizierbaren Bindungen trans-, cis- bzw. inter-gestellt sind, ist als Abkürzung für all-trans bzw. all-cis bzw. all-inter das Symbol tt bzw. cc bzw ii vorauszusetzen.*

Die folgenden Beispiele der Abb. 2 dienen als Illustrationen der Anwendung der

Regel 1: alle Beispiele.
Regel 2: alle Beispiele.
Regel 3: Beispiele 1, 3 und 4.
Regel 4: Beispiele 4 und 5.
Regel 5: Beispiele 7 und 8.
Regel 6: Beispiel 2.
Regel 7: Beispiele 6 und 7.
Regel 8: Beispiele 1, 2 und 9.

Die hiermit vorgeschlagene Bezeichnungsweise ermöglicht eine eindeutige und kurze verbale Beschreibung von — experimentell oder hypothetisch — in Einzelheiten festgelegten Konstellationen in dem Sinne, daß auf Grund der nach den obigen acht Regeln gebildeten

Bezeichnung der Konstellation deren räumlicher Bau mit der Genauigkeit rekonstruiert werden kann, die der Bezeichnungsbildung zugrunde gelegt worden ist. Abgesehen von der geringfügigen Abweichung der Regel 4 fügen sich die oben vorgeschlagenen Regeln der IUPAC-Nomenklatur ein und ergänzen diese. Da sie zusammen mit den Regeln der IUPAC-Nomenklatur ein einheitliches System bilden, können sie auch ohne weiteres für die Codifizierung räumlich verschieden gebauter Konstellationen verwendet werden. In diesem Zusammenhang ist aber darauf hinzuweisen, daß der von der IUPAC herausgegebene Vorschlag für die Verschlüsselung organischer Verbindungen[13] nur die relative (*cis-* bzw. *trans-*) Stellung von Doppelbindungen berücksichtigt. Daß dies für die eindeutige Beschreibung bestimmter Konstellationen unzureichend ist, zeigen die Beispiele 1 und 4 der Abb. 2.

Obwohl zur Zeit nur von wenigen organischen Verbindungen der räumliche Bau ihrer stabilen Konstellationen so genau bekannt ist, daß er mit aller, dem vorgeschlagenen System möglichen Schärfe beschrieben werden könnte, ist es vielleicht gerechtfertigt, dieses System schon jetzt zur Diskussion zu stellen, weil es einerseits die Bezeichnung und Behandlung (gegf. noch hypothetischer) Konstellationen erleichtern und andererseits vielleicht die Entwicklung mehrerer unterschiedlicher aber gleichwertiger Bezeichnungsweisen hintanhalten könnte.

Den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* und Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich, daß sie die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben. Herrn Prof. Dr. *F. Kuffner* danke ich für eine anregende Diskussion des behandelten Gegenstandes

[13] A Proposed International Chemical Notation, Prepared by the Commission on Codification, Ciphering, and Punched Card Techniques of the International Union of Pure and Applied Chemitry, London, New York, Toronto 1958, S. 5, 111.

Zur Stereochemie konjugierter Systeme, 2. Mitt.:[1]

Über strukturelle Voraussetzungen für den ebenen Bau konjugierter Kohlenwasserstoffe und die Zahl der möglichen ebenen Konstellationen

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Es wird gezeigt, daß nur solche Konstellationen unsubstituierter und unverzweigter konjugierter Kohlenwasserstoffe eben gebaut sein können, die keine kumulierten *cis*-Bindungen enthalten. Diese Bedingung ist fast immer notwendig, hinreichend aber nur für konjugierte Kohlenwasserstoffketten mit weniger als 18 C-Atomen oder maximal 3 *cis*-gestellten Bindungen. Für Fälle, in denen die Bedingung nicht hinreichend ist, wird ein einfaches Verfahren angegeben, das die Prüfung, ob eine koplanare Anordnung möglich ist, gestattet. Ferner wird gezeigt, unter welchen Voraussetzungen eben und spannungsfrei gebaute Monocyclen mit durchlaufender Konjugation und koplanare Konstellationen in ein- oder mehrfach gekreuzt konjugierten Systemen möglich sind.

Für einen unverzweigten, unsubstituierten konjugierten Kohlenwasserstoff der Bruttoformel $C_{2n}H_{2n+2}$ wird die Zahl der möglichen ebenen Konstellationen zu

$$Z(n) = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \sum_{0}^{n-1}{}_{\nu} \binom{2n-2-\nu}{\nu} + \sum_{0}^{\lambda \leqq (n+1)/2}{}_{\lambda} \binom{n-\lambda}{\lambda} \right\}$$

abgeleitet, ein Ausdruck, der ab $n \geqq 9$ wegen Überschneidungen bestimmter Kettenteile um maximal 1% zu hohe Zahlen liefert,

[1] 1. Mitt. dieser Reihe: Mh. Chem. **91**, 888 (1960). Wird in dieser Arbeit als I referiert. Die dort vorgeschlagene Nomenklatur wird auch hier angewandt. Auf die dort aufgestellten Regeln 1 bis 8 wird durch I/1 bis I/8 verwiesen.

die aber einfach korrigiert werden können. Die Anwendung dieser Formel auf gekreuzt konjugierte Kohlenwasserstoffe wird kurz diskutiert.

Während sich die 1. Mitteilung[1] dieser Reihe mit den möglichen relativen Stellungen der Bindungen in konjugierten Systemen (Konjuenen), deren Definition und eindeutigen Charakterisierung befaßte, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit Konjuenen, die eben gebaut sind bzw. eben gebaut sein können. Eben gebaute Konjuene erfreuen sich aus verschiedenen Gründen eines besonderen Interesses. In ihnen verfügt jedes C-Atom über ein $2\,p_z$-Elektron. Aus den vorhandenen $2\,p_z$-Elektronen werden π-Bindungsorbitale gebildet, die sich über das ganze Molekül erstrecken. Die Summe der Energien der π-Elektronen in diesen Molekülorbitalen stellt den Beitrag der π-Elektronen zur Gesamtenergie des Moleküls dar. Da die $2\,p_z$-Orbitale dann am stärksten in Wechselwirkung miteinander treten, wenn sie parallel sind, werden eben gebaute Konjuene durch die Delokalisierung der π-Elektronen energetisch besser begünstigt als unebene. Eine bestimmte Konstellation von *cis*- und *trans*-gestellten Einfach- und Doppelbindungen, für die eine ebene Anordnung sterisch möglich ist, sollte im allgemeinen diese einnehmen. Wie weit und unter welchen Umständen Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel zu erwarten sind, wird weiter unten angedeutet, im Zusammenhang aber mit anderen Fragen in einer späteren Arbeit dieser Reihe besprochen werden.

Hier stehen die folgenden Fragen im Vordergrund:

1. Welche Bedingungen muß eine bestimmte Konstellation eines konjugierten Kohlenwasserstoffes erfüllen, damit sie eben gebaut sein kann?

2. Wieviele ebene Konstellationen sind bei einem bestimmten Konjuen zu erwarten?

Bevor auf die Diskussion dieser beiden Fragen eingegangen werden soll, sei kurz festgehalten, daß ein konjugierter Kohlenwasserstoff der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n+2}$ n Doppelbindungen und n—1 Einfachbindungen besitzt, von denen sich die erste (endständige) Doppelbindung und die ihr folgende Einfachbindung wegen der Regel I/1 nicht charakterisieren lassen; die übrigen $2n$—3 Bindungen können als *trans*- oder *cis*-gestellt charakterisiert werden. Befinden sich zwei oder mehrere *cis*-gestellte Bindungen in dem System, können sie — ähnlich wie Doppelbindungen in einer aliphatischen, gesättigten Kette — *isoliert*, d. h. durch zwei oder mehr *trans*-gestellte Bindungen voneinander getrennt, *konjugiert*, d. h. durch eine *trans*-gestellte Bindung getrennt, oder *kumuliert*, d. h. durch keine *trans*-gestellten Bindungen getrennt, sein. Weiters sei noch festgehalten, daß in ebenen Konstellationen konjugierter Kohlen-

wasserstoffe die relative Stellung von Bindungen zueinander nur ^0t bzw. ^0c sein kann, was in der Folge mit t bzw. c abgekürzt wird.

1 Strukturelle Voraussetzungen der Koplanarität konjugierter Kohlenwasserstoffe

Wohl die wichtigste Vorausbedingung für den ebenen Bau einer bestimmten Konstellation eines konjugierten Kohlenwasserstoffes ist, daß sich die Wirkungssphären ihrer Atome bei ebener Anordnung nicht

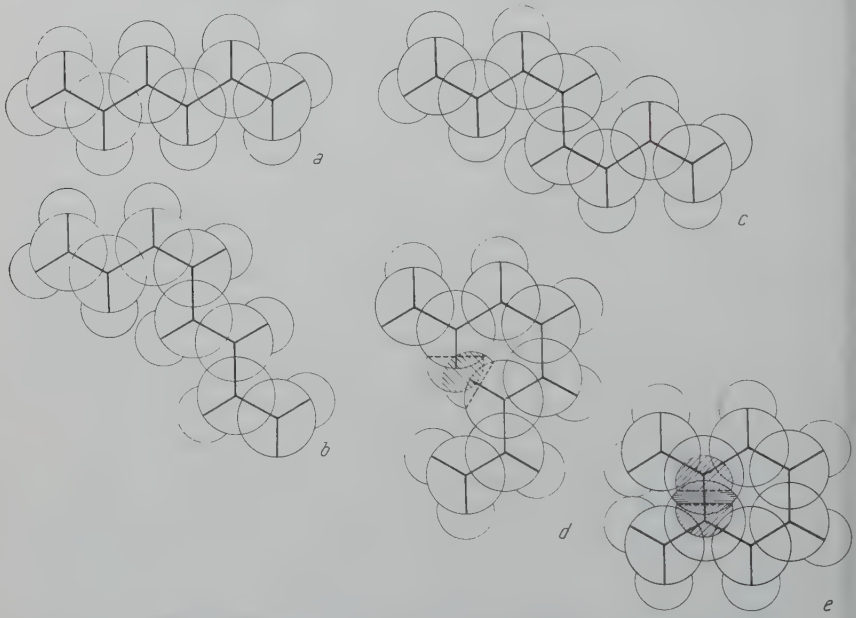


Abb. 1. Wirkungssphären der C- und H-Atome in konjugierten Kohlenwasserstoffen

überschneiden. In Abb. 1 sind die Wirkungssphären der C- und H-Atome eines Teiles einer konjugierten Kohlenwasserstoffkette dargestellt, der keine *cis*-gestellte Bindung (1 a) bzw. eine isolierte *cis*-gestellte Bindung (1 b) bzw. zwei konjugierte (1 c) bzw. kumulierte (1 d) bzw. drei kumulierte (1 e) *cis*-gestellte Bindungen enthält.

Der Darstellung wurden die durchschnittlichen Längen[2] der C—C-Einfachbindung $d_{C-C} = 1{,}53$ Å, der C=C-Doppelbindung $d_{C=C} = 1{,}34$ Å, der C—H-Bindung $d_{C-H} = 1{,}08$ Å, sowie die Durchschnittswerte des Nichtbindungsradius der C-Atome im sp^2-Zustand innerhalb der Ebene der σ-Bindungen $r_C = 1{,}20$ Å und des Nichtbindungsradius der H-Atome $r_H = 0{,}85$ Å zugrunde gelegt. Ferner wurde angenommen, daß alle Valenzwinkel streng 120° betragen.

[2] *L. E. Sutton*, Interatomic Distances, Special Public. No. 11, Chem. Soc., London, 1958.

Nach *L. Pauling*[3] variiert der Kovalentradius der H-Atome an Doppelbindungen zwischen 0,31 und 0,32 Å, der *van der Waals*-Radius der H-Atome in Methyl- und Methylengruppen zwischen 1,06 und 1,34 Å. Für H-Atome, die an Doppelbindungen gebunden sind, darf er kleiner erwartet werden. Da der Nichtbindungsradius etwa um 0,5 Å kleiner als der *van der Waals*-Radius und um etwa 0,3 Å größer als der Kovalentradius ist[3], ergeben sich aus diesen Zahlen für den Nichtbindungsradius der H-Atome die Grenzen von 0,65 bis 0,85 Å. Da wegen der bekannten Fähigkeit der nicht abgeschirmten H-Kerne, in die Elektronenwolken des Moleküls „einzutauchen", der Kovalentradius der H-Atome im Vergleich zu dem der anderen Atome klein ausfallen könnte, wurde für den Nichtbindungsradius der H-Atome der obere Grenzwert gewählt.

Wie Abb. 1 d zeigt, überschneiden sich bei zwei kumulierten *cis*-gestellten Bindungen die Wirkungssphären der an den Enden der *tcc*-Sequenz befindlichen H-Atome 1 und 5, bei drei und mehr *cis*-gestellten Bindungen die mehrerer H- und C-Atome. Aus Abb. 1 läßt sich daher unmittelbar ableiten:

Regel 1: *Eine Konstellation eines unverzweigten konjugierten Kohlenwasserstoffes kann nur dann eben sein, wenn sie keine kumuliert cis-gestellten Bindungen enthält.*

Diese Regel ist fast immer notwendig, aber aus zwei Gründen nicht immer hinreichend, 1. weil sie nur die Überschneidungen der Wirkungssphären der Atome eines kleinen Kettenabschnittes berücksichtigt und 2. weil sie den Sekundäreffekten nicht Rechnung trägt, von deren Einfluß wir aber hier und im folgendem absehen wollen.

Da sich die Regel 1 aus der Überschneidung der Wirkungssphären der H-Atome ableitet, die an der Innenseite der „Krümmung" der kumulierten *cis*-Bindungen fixiert sind, ist sie in allen jenen Fällen, in denen derartige H-Atome nicht vorkommen, wie z. B. im Benzol, Naphthalin, Azulen u. a. m., nicht notwendig. Diese Gruppe der aus kleinen Ringen aufgebauten mono- und polycyclischen Systeme stellt die einzige Ausnahme von der Regel 1 dar.

Zur Diskussion der Überschneidungen der Wirkungssphären von Atomen, die nicht benachbarten Kettenabschnitten angehören, denke man sich die Kette eines Konjuens, das isolierte und konjugierte *cis*-gestellte Bindungen enthält, z. B. die des Dokosa-undecaens-(1,3,5,7,9,11, 13,15,17,19,21), (Abb. 2), so in Teile zerlegt, daß diese die all-*trans*-Sequenz ($ttttt\ldots = t^n$) bzw. die konjugierte *cis*-Sequenz [$tctctctc\ldots\ldots = (tc)^n$] umfassen. Im Beispiel der Abb. 2 sind die Kettenteile

vom Atom 1 bis 6 ... eine t^n-Sequenz
vom Atom 5 bis 10 ... eine zweite t^n-Sequenz
vom Atom 8 bis 19 ... eine $(tc)^n$-Sequenz und
vom Atom 17 bis 22 ... eine t^n-Sequenz.

[3] *L. Pauling*, Nature of Chem. Bond, Ithaca (N. Y.) **1948**, Kapitel V, S. 168, 192, 193.

Die t^n- und die $(tc)^n$-Sequenzen können als quasi-linear aufgefaßt werden; in Abb. 2 ist ihre quasi-lineare Ausdehnung durch strichlierte Linien (- - - -) angedeutet. Diese Linien sollen in der Folge kurz als Richtung der

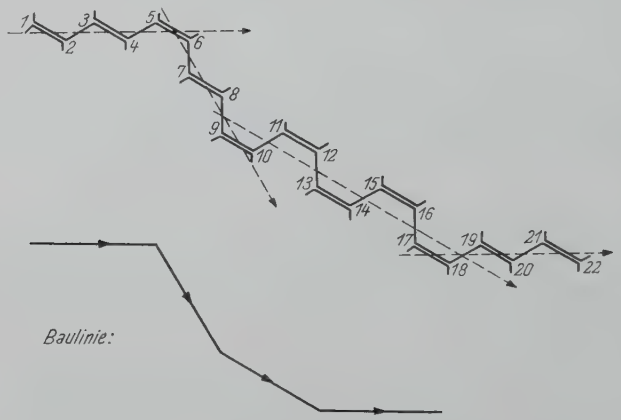


Abb. 2. Struktur der Baulinie des 6 c, 10 c, 12 c, 14 c, 16 c, 18 c-Dokosa-undecaens-(1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21)

betreffenden Sequenz, ihre Gesamtheit als Baulinie der betrachteten Konstellation bezeichnet werden.

Sind zwei t^n-Sequenzen durch eine isolierte *cis*-gestellte Bindung voneinander getrennt, so schließen die Richtungen dieser beiden Sequenzen

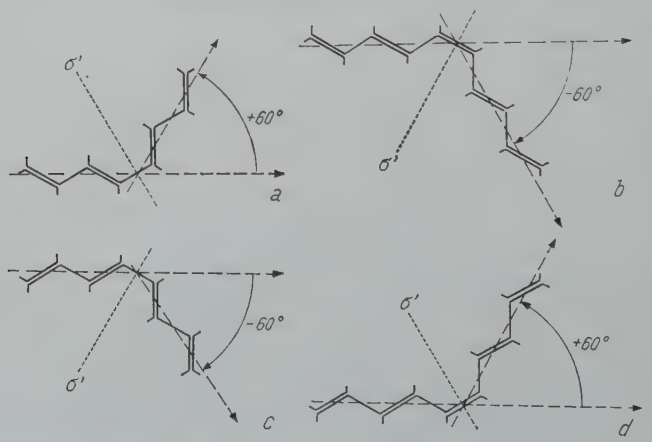


Abb. 3. Brechung der Baulinie durch *cis*-Einfach- (a, c) und -Doppelbindungen (b, d) in Links- (a, b) und Rechtssystemen (c, d)

einen Winkel von 120° miteinander ein, u. zw. bewirkt eine *cis*-gestellte Doppelbindung (*c-DB*) eine Brechung der Baulinie um + 60°, während eine *cis*-gestellte Einfachbindung (*c-EB*) eine um — 60° bewirkt (Abb. 3 a und b). Die Wahl der positiven und negativen Richtung für die

Zählung des Winkels ist willkürlich, folgt aber der in der Analytischen Geometrie üblichen Festlegung. Vorausgesetzt ist hierbei, daß die erste t^n-Sequenz entsprechend Regel I/1 so in der Ebene liegt, daß man beim Fortschreiten von ihrer ersten Doppelbindung zu der dieser folgenden Einfachbindung eine Linkswendung zu machen hat. Eine solche Anordnung einer t^n-Sequenz wird in der Folge als Linkssystem bezeichnet. Liegt die t^n-Sequenz als Rechtssystem in der Ebene, bewirkt eine *c-DB* die Brechung der Baulinie um $-60°$ bzw. eine *c-EB* eine solche um $+60°$ (Abb. 3 c und d).

Wie Abb. 3 weiter zeigt, erzeugt die Verknüpfung zweier gleich langer t^n-Sequenzen durch eine *c-EB* oder *c-DB* ein bezüglich der Symmetrieebene σ' der *cis*-Bindung symmetrisches Konjuen, dessen eine t^n-Sequenz an der Symmetrieebene in die andere t^n-Sequenz gespielgelt werden kann. Als Konsequenz dieser Spiegelungsmöglichkeit muß die eine t^n-Sequenz ein Links- die andere ein Rechtssystem sein. Sind die beiden, durch eine *cis*-gestellte Bindung verknüpften t^n-Sequenzen verschieden lang, geht die Symmetrie des Konjuens zwar verloren, doch bleibt der Charakter der einen t^n-Sequenz als Linkssystem und der der anderen als Rechtssysteem erhalten. Wir können daher allgemein formulieren die

Regel 2: *Von den beiden, durch eine isoliert-cis-gestellte Bindung verknüpften t^n-Sequenzen einer ebenen Konstellation eines konjugierten Kohlenwasserstoffes stellt die eine ein Links-, die andere ein Rechtssystem dar.*

Die Kombination der Regel 2 mit den oben gemachten Beobachtungen bezüglich der Brechung der Baulinie ermöglicht gewisse Verallgemeinerungen. Ist ein Linkssystem (*LS*) mit einem Rechtssystem (*RS*) durch eine isolierte *c-EB* verknüpft, beträgt der Brechungswinkel $\vartheta_1 = -60°$. Folgt diesem *RS* ein durch eine isolierte *c-EB* verknüpftes *LS*, beträgt der dort entstehende Brechungswinkel $\vartheta_2 = +60°$. Bei weiteren Verknüpfungen von t^n-Sequenzen durch isolierte *c-EB* treten als Brechungswinkel alternierend $-60°$ und $+60°$ auf, so daß wir verallgemeinern können: Bei Verknüpfung mehrerer t^n-Sequenzen durch isolierte *c-EB* beträgt der Brechungswinkel an der n-ten isolierten *c-EB*

$$_E\vartheta_n = (-1)^{n+1} \cdot (-60^0). \tag{1}$$

Da die Baulinie durch isolierte *c-DB* in entgegengesetzter Richtung gebrochen wird folgt bei der Verknüpfung mehrerer t^n-Sequenzen durch isolierte *c-DB* für den Brechungswinkel an der n-ten isolierten *c-DB*

$$_D\vartheta_n = (-1)^{n+1} \cdot (+60^0). \tag{2}$$

Der in diesen beiden Formeln auftretende Faktor $(-1)^{n+1}$ geht auf den alternierenden Wechsel von *LS* und *RS* zurück.

Da bei der Verknüpfung mehrerer t^n-Sequenzen immer alternierend *LS* und *RS* aufeinander folgen, gleichgültig ob die Verknüpfung durch eine *c-EB* oder eine *c-DB* vorgenommen ist, können die Gln. (1) und (2) dahingehend verallgemeinert werden, daß n nur die Nummer der n-ten *cis*-gestellten Bindung angibt. Wir erhalten somit als

Regel 3: *Numeriert man die cis-gestellten Bindungen einer als Linkssystem beginnenden ebenen Konstellation eines konjugierten Kohlenwasserstoffes der Reihe nach mit den Nummern 1, 2, 3, . . . usw. und bedeutet n die Nummer einer dieser cis-gestellten Bindungen, so beträgt der durch sie verursachte Brechungswinkel der Baulinie des Konjuens, wenn die n-te cis-gestellte Bindung eine*

$$\begin{aligned} &c\text{-}EB \textit{ ist } \ldots \; \vartheta_n\,(c\text{-}EB) = (-1)^n \cdot 60^\circ \\ &c\text{-}DB \textit{ ist } \ldots \; \vartheta_n\,(c\text{-}DB) = (-1)^{n+1} \cdot 60^\circ. \end{aligned} \tag{3}$$

Aus den Gln. (3) folgt, daß in einem Konjuen, in dem die *cis*-gestellten Bindungen abwechselnd *c-EB* und *c-DB* sind, die Baulinie stets in derselben Richtung gebrochen wird. Dies läßt sich zur Konstruktion eben gebauter, konjugierter Ringe benutzen, für die der totale Brechungswinkel $\pm 360^\circ$ betragen muß. Soll die erste t^n-Sequenz durch eine *c-EB* mit der zweiten verknüpft sein, so muß diese dann mit der dritten durch eine *c-DB* verbunden werden usw. Wegen des in der obigen Regel 1 ausgesprochenen Verbots kumulierter *cis*-gestellter Bindungen kann aber die der *c-EB* benachbarte Doppelbindung nur in *trans* folgen; erst die nächste Doppelbindung kann eine *c-DB* sein. Analoges gilt für die einer *c-DB* folgenden Bindungen. Als kürzeste Sequenz ergibt sich also $ttc = t^2c$. Wird diese Sequenz sechsmal wiederholt, resultiert mit der Sequenzfolge $(t^2c)^6$ der in Abb. 4a dargestellte, ebene, durchlaufend konjugierte Ring $C_{18}H_{18}$, der nach dem Benzol der kleinste, eben gebaute Monocyclus mit durchlaufender Konjugation und ohne Ringspannung ist; über seine Isolierung wurde kürzlich berichtet[4]. Aus den Sequenzen t^4c bzw. t^6c usw. lassen sich in analoger Weise die entsprechenden größeren Ringe mit sechszähliger Drehachse $C_{30}H_{30}$, bzw. $C_{42}H_{42}$ usw. konstruieren. Ringe mit dreizähliger Drehachse erhält man, wenn man zwei verschiedene Sequenzen, z. B. t^2c und t^4c, abwechselnd aufeinander folgen läßt, also $(t^2c \cdot t^4c)^3 = C_{24}H_{24}$ (Abb. 4 b). Reiht man aber zwei verschiedene Sequenzen, z. B. t^2c und t^4c, so aneinander, daß zuerst die eine wiederholt und dann erst die andere angefügt wird, erhält man Ringe mit zweizähliger Drehachse, in unserem Beispiel $[t^2c\,(t^4c)^2]^2$ (Abb. 4 c). Wie Abb. 4 d, e und f zeigen, lassen sich auch Ringe mit einer Symmetrieebene (Abb. 4 d), einem Symmetriezentrum (Abb. 4 e) und ohne jedes weitere Symmetrieelement als die Molekülebene (Abb. 4 f) konstruieren. Über die theoretische Untersuchung dieser ebenen, durchlaufend konjugierten Monocyclen wird an anderer Stelle berichtet[5, 6].

Mit Hilfe der Gln. (3) lassen sich die Baulinien von Konjuenen konstruieren. Die Konstruktion der Baulinie ist die einfachste Methode festzustellen, ob eine Überschneidung der Wirkungssphären der Atome nicht benachbarter Kettenabschnitte möglich sein kann oder nicht. Wie Abb. 5 zeigt, ist eine Überschneidung dieser Wirkungssphären nur dann möglich, wenn die Richtung einer t^n-Sequenz von der Richtung einer der vorhergegangenen t^n-Sequenzen um einen Winkel abweicht, dessen absoluter Wert größer als 180° ist. Da eine Abweichung von 180° mindestens drei *cis*-

[4] *F. Sondheimer* und *R. Wolovsky*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1771 (1959).
[5] *O. Polansky*, Mh. Chem **90**, 929 (1959); **91**, 203 (1960).
[6] *O. Polansky*, Über ungesättigte Monocyclen mit durchlaufender Konjugation, 2. Mitt.: s. die folgende Arbeit (Mh. Chem. **91**, 916 [1960]).

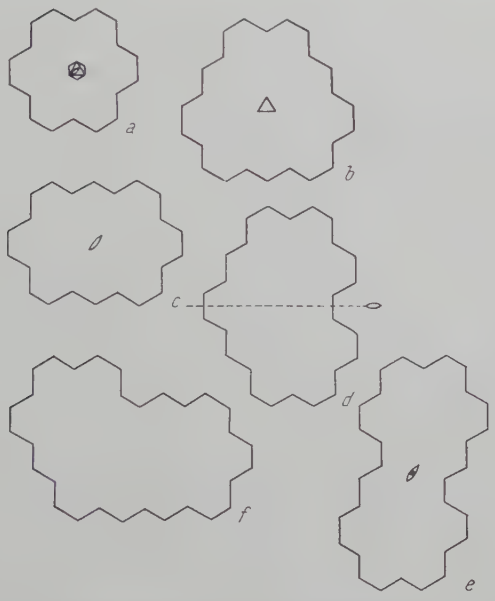


Abb. 4. Strukturen einiger durchlaufend konjugierter Monocyclen

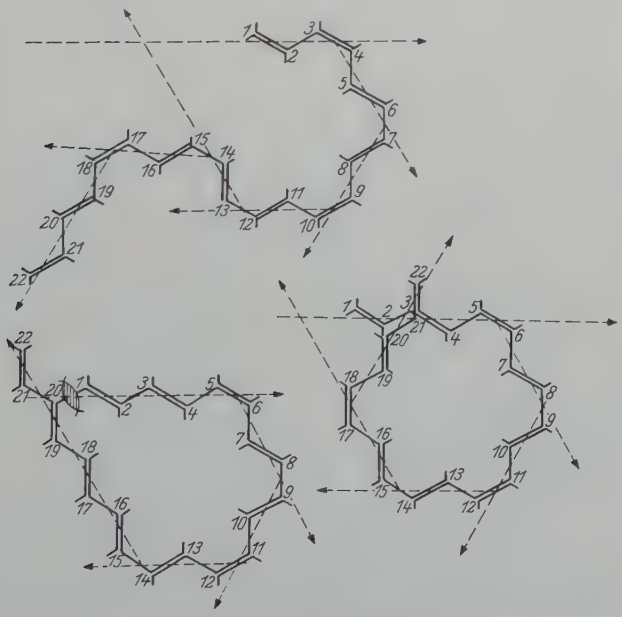


Abb. 5. Sequenzüberschneidungen bei einigen Konstellationen des Dokosa-undecaens-(1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21)

gestellte Bindungen erfordert, kann bei konjugierten Kohlenwasserstoffen mit drei oder weniger nicht kumuliert-*cis*-gestellten Bindungen keine Überschneidung der Wirkungssphären von Atomen nicht benachbarter Kettenabschnitte auftreten. Da ferner erst eine 18 C-Atome enthaltende konjugierte Kohlenwasserstoffkette spannungsfrei zu einem ebenen Ring geschlossen werden kann, die ebenen Konstellationen von Konjuenen als spannungsfrei aufgefaßt werden müssen, können derartige Überschneidungen erst ab 18 C-Atome auftreten. Daraus folgt als

Regel 4: *Die Wirkungssphären aller Atome einer ebenen Konstellation eines unverzweigten konjugierten Kohlenwasserstoffes überschneiden sich nicht, wenn Regel 1 erfüllt ist und ferner*

a) diese Konstellation nur drei oder weniger nicht-kumuliert-cis-gestellte Bindungen oder

b) die Kohlenwasserstoffkette weniger als 18 C-Atome enthält.

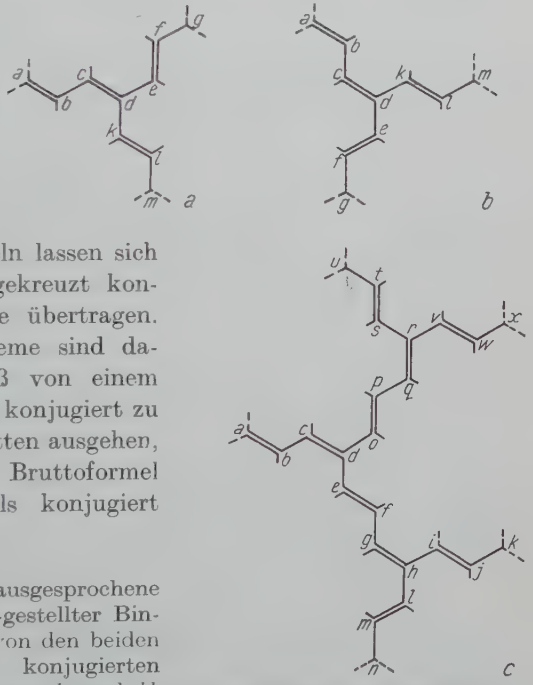
Zeigt die Baulinie Abweichungen von der ursprünglichen Richtung, deren absoluter Wert größer als 180° ist, und hat die Kette eine Länge von 18 oder mehr C-Atomen, prüft man am einfachsten durch eine Planskizze wie Abb. 5 auf Überschneidungen.

Statt die Baulinie zu konstruieren, lassen sich die Abweichungen von ihr unter Benützung der Gln. (3) schrittweise errechnen und aufsummieren, wie das folgende Beispiel des Dokosa-undecaens-(1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21) zeigt:

	cis-gestellte Bindungen						Bemerkungen	Abb.
a)	6 *c*,	10 *c*,	12 *c*,	14 *c*,	16 *c*,	18 *c*		2
	c-EB	*c-EB*	*c-EB*	*c-EB*	*c-EB*	*c-EB*		
	$-\vartheta$	$+\vartheta$	$-\vartheta$	$+\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$		
	$-\vartheta$	0	$-\vartheta$	0	$-\vartheta$	0	keine Überschneidungen.	
b)	4 *c*,	7 *c*,	10 *c*,	13 *c*,	15 *c*,	18 *c*	Den Winkeln nach kämen nur Überschneidungen der t^n-Sequenzen der Atome 1 bis 4 und 12 bis 15 in Frage; da aber Kette 1 bis 15 kürzer als 18 C-Atome ist, wegen Regel 3 b keine Überschneidung möglich.	5 a
	c-EB	*c-DB*	*c-EB*	*c-DB*	*c-DB*	*c-EB*		
	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$+\vartheta$	$+\vartheta$		
	$-\vartheta$	-2ϑ	-3ϑ	-4ϑ	-3ϑ	-2ϑ		
c)	6 *c*,	9 *c*,	12 *c*,	15 *c*,	18 *c*,		Die t^n-Sequenzen der folgenden Atome können einander schneiden: 1 bis 6 mit 14 bis 18; 1 bis 6 mit 17 bis 22; 5 bis 9 mit 17 bis 22. Tatsächlich schneidet nur die t^n-Sequenz der Atome 1 bis 6 die der Atome 17 bis 22.	5 b
	c-EB	*c-DB*	*c-EB*	*c-DB*	*c-EB*			
	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$			
	$-\vartheta$	-2ϑ	-3ϑ	-4ϑ	-5ϑ			

In diesen Aufstellungen enthält die erste Zeile die Nummern der *cis*-gestellten Bindungen, die zweite ihre Klassifizierung als *c-EB* bzw. *c-DB* (vgl. I[1]), die dritte den sich aus (3) ergebenden Brechungswinkel (wobei 60° mit ϑ abgekürzt wurde) und die vierte die sich bei Summierung dieser Winkel von links her ergebender Summe (z. B. $3\,\vartheta = 180°$).

Folgt auf eine t^n-Sequenz eine $(tc)^n$-Sequenz, wird die Baulinie um $\pm 30°$ gebrochen, je nachdem, ob die erste *cis*-gestellte Bindung eine Doppel- oder Einfachbindung ist. Für $(tc)^n$-Sequenzen gelten die gleichen Regeln wie für Verknüpfungen mit isolierten *cis*-gestellten Bindungen, ausgenommen den Betrag des Brechungswinkels.



Die an unverzweigten konjugierten Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Regeln lassen sich auf verzweigte, das sind gekreuzt konjugierte, Kohlenwasserstoffe übertragen. Gekreuzt konjugierte Systeme sind dadurch gekennzeichnet, daß von einem Atom einer Doppelbindung konjugiert zu dieser zwei ungesättigte Ketten ausgehen, die in Hinblick auf die Bruttoformel $C_{2n}H_{2n+2}$ in sich ebenfalls konjugiert sind (Abb. 6).

Abb. 6. Ebene Anordnungen der Bindungen bei gekreuzter Konjugation

Das mit der Regel 1 ausgesprochene Verbot der Kumulierung *cis*-gestellter Bindungen gilt auch hier. Da von den beiden von der Kreuzung *d* des konjugierten Systems ausgehenden Bindungen *de* und *dk* die eine eine *c-EB*, die andere eine *t-EB* sein muß, verträgt sich mit Regel 1 nur eine solche ebene Konstellation der Kreuzung, in der die die Konjugation aufkreuzende Doppelbindung *cd* selbst eine *trans*-gestellte Doppelbindung ist. Damit sind die Bindungen *ab* und *cd* zueinander festgelegt. Die Lage der Bindung *bc* ist vorderhand noch frei; ist die die Konjugation aufkreuzende t^n-Sequenz ein *LS*, liegt *bc* wie in Abb. 6a, andernfalls wie in Abb. 6b. Von den beiden Einfachbindungen sei *de* eine *t-EB* und *dk* eine *c-EB*. Da *dk* *cis*-gestellt ist, muß wegen Regel 1 die ihr folgende Doppelbindung *kl* *trans*-gestellt sein. Die Doppelbindung *kl* wird aber dadurch in *cis*-Stellung zur Einfachbindung *de* festgelegt. Wie leicht einzusehen ist, gilt aber Regel 1 auch für die Bindungenfolge *g-f-e-d-k-l-m*. Daraus folgt aber zwingend, daß *lm* eine *t-EB* sein muß. Bezieht man die relative Stellung der Bindungen *d-k-l-m* auf die Bindungen *a-b-c-d*, folgt daher für *d-k-l-m* die Sequenz *ctt*.

Für die Verzweigungen *d-e-f-g* ergeben sich folgende Bedingungen: Da die Einfachbindungen *de* und *bc* *trans* zueinander stehen, könnte die Doppel-

bindung *ef* sowohl *cis* als auch *trans* zur Doppelbindung *cd* stehen. Da aber *de* zu *kl cis*-gestellt ist, muß *ef* zu *dk trans*-gestellt sein. Damit wird *ef* in *cis*-Stellung zu *cd* festgelegt; es folgt daher aus Regel 1 für *fg* die *trans*-Stellung zu *de*. Bezieht man die relative Stellung der Bindungen *d-e-f-g* auf die Bindungen *a-b-c-d*, so folgt für *d-e-f-g* die Sequenz *tct*. Die damit abgeleiteten Bedingungen für den ebenen Bau einer Kreuzungsstelle der Konjugation lassen sich zusammenfassen zur

Regel 5: *Eine Konstellation eines verzweigten konjugierten Kohlenwasserstoffes kann nur dann eben sein, wenn die Doppelbindung, an der die Konjugation aufgekreuzt wird, trans-gestellt ist und die von ihr ausgehenden Ketten durch die Sequenzen tct bzw. ctt eingeleitet werden.*

Um zu prüfen, ob sich nicht einzelne Sequenzen des Konjuens überschneiden, verfährt man analog wie bei unverzweigten Ketten und wendet die Regeln 2, 3 und 4 sinngemäß an. Es sind jedoch bei einem einfach verzweigten Konjuen drei konjugierte Ketten gesondert auf Überschneidungen zu prüfen, nämlich die Ketten, die durch die Kreuzungsstelle *d* in Abb. 6 mit den Bindungen *a-b-c-d-e-f-g* bzw. *a-b-c-d-k-l-m* bzw. *g-f-e-d-k-l-m* durchgehen. Nur wenn für alle drei Ketten keine Überschneidungen resultieren, kann die betreffende Konstellation eben gebaut sein. Daß *g-f-e-d-k-l-m* nicht in sich konjugiert ist, bleibt für die Prüfung bedeutungslos.

Da die obigen Überlegungen für die Einfachbindungen *fg* und *lm* ganz bestimmte relative Stellungen fordern, folgt, daß die ihnen vorhergehenden Doppelbindungen *ef* bzw. *kl* die Konjugation nicht aufkreuzen können, wenn die Konstellation eben sein soll; d. h.

Regel 6: *Eine Konstellation eines zwei- oder mehrfach gekreuzt konjugierten Kohlenwasserstoffes kann nur dann eben sein, wenn zwischen den die Konjugation aufkreuzenden Doppelbindungen mindestens je eine weitere Doppelbindung liegt.*

Um Überschneidungen zwischen nicht benachbarten Kettenabschnitten festzustellen, müssen alle Ketten, die aus den einzelnen ungekreuzten Teilen des Konjuens (in Abb. 6c z. B.: *a . . . d, d . . . h, d . . . r, h . . . k, h . . . n, r . . . u* und *u . . . x*) aufgebaut werden können, einzeln untersucht werden. Formal kann man diese Ketten als Verbindungslinien der Endpunkte des Konjuens betrachten. Ist das Konjuen unverzweigt, besitzt es zwei Endpunkte. Die Zahl der Endpunkte wird durch jede Verzweigungsstelle um eins erhöht und beträgt daher für ein Konjuen mit k Kreuzungsstellen $k + 2$. Da sich zwischen $k + 2$ Punkten $\binom{k+2}{2}$ Verbindungslinien ziehen lassen, beträgt in einem k-mal verzweigten Konjuen die Zahl der zu untersuchenden Ketten ebensoviel.

Ein an einer Stelle *A* (Abb. 7) aufkreuzendes konjugiertes System kann u. U. an einer anderen Stelle *Z* durch eine Doppelbindung wieder geschlossen

werden. Die Koplanaritätsbedingungen für die Stellen A und Z sind die in Regel 5 und 6 gegebenen. Da die beiden Ketten, die A und Z verbinden, einen Ring bilden, gelten für sie dieselben Koplanaritätsbedingungen wie für die weiter oben besprochenen Monocyclen. Da zwischen A und Z stets nur eine ungerade Anzahl von Bindungen liegen kann, die Zahl der Bindungen im Ring $A \ldots Z \ldots A$ aber eine gerade sein muß, folgt, daß nur eine gerade Anzahl von Doppelbindungen (die Konjugation aufkreuzend oder schließend) an einem ebenen, durchlaufend konjugierten mono- oder polycyclischen System stehen kann.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sollen noch kurz die Natur der Wirkungssphären und die früher bereits mehrmals erwähnten Sekundäreffekte besprochen werden. Sie lassen sich auf *Coulomb*-Wechselwirkungen der Ladungswolken relativ nahe beieinander liegender, aber nicht durch eine Bindung verbundener Atome zurückführen. Diese Wechselwirkungen können mit abnehmendem Abstand der Zentren der Ladungswolken u. U. so große Werte erreichen, daß sie durch die verfügbaren Delokalisierungsenergien der π-Elektronen nicht mehr kompensiert werden können. Ohne π-Elektronen könnten nur die t^n-Konstellationen energetisch begünstigt sein und alle Konstellationen, die *cis*-gestellte Bindungen enthalten, müßten die Spitzen der Potentialwälle besetzen. Erst durch die π-Bindungs- und Delokalisierungsenergien werden Konstellationen mit *cis*-gestellten Bindungen energetisch stabilisiert. Wird ein Teil einer ebenen Konstellation eines konjugierten Systems auch nur um einen kleinen Winkel aus der Ebene gedreht, vergrößern sich damit die Abstände zwischen den Zentren der Ladungswolken des einen und des anderen Teiles. Die *Coulomb*-Wechselwirkungen, die auf Integrale des Typs $\langle \psi_a(1)\,\psi_b'(2) \mid r_{12}^{-1} \mid \psi_a''(1)\,\psi_b'''(2) \rangle$ zurückgehen, nehmen dabei relativ rasch ab, während sich die π-Bindungs- und Delokalisierungsenergien etwa wie der Cosinus des Verdrehungswinkels, für kleine Winkel also geringfügig, ändern. Zieht man eine derartige Balance der entgegengesetzten Effekte in Betracht, dürfte konsequenterweise keine Konstellation, die *cis*-gestellte Bindungen enthält, eben gebaut sein, doch darf man für die meisten dieser Konstellationen erwarten, daß die Abweichungen vom ideal-ebenen Bau unmeßbar klein bleiben. Wie bereits eingangs erwähnt, soll dieser Fragenkomplex in einer späteren Arbeit dieser Reihe ausführlicher und quantitativer diskutiert werden.

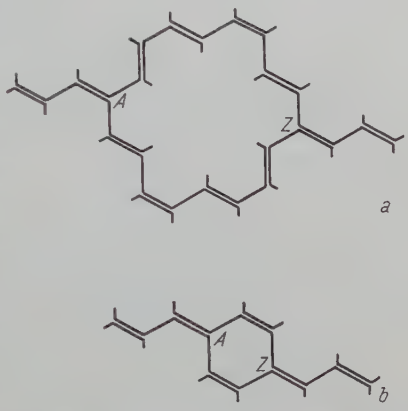


Abb. 7. Kreuzung der Konjugation bei konjugierten Monocyclen

2. Zahl der ebenen Konstellationen eines bestimmten Konjuens

Aus Gründen, die mit den hier diskutierten Fragen in keinem unmittelbaren Zusammenhang stehen, war es wünschenswert angeben zu können, wieviele ebene Konstellationen bei einem bestimmten Konjuen der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n+2}$ zu erwarten sind. Wie bereits eingangs festgestellt, erfordert die eindeutige Charakterisierung einer Konstellation dieses Konjuens $2n - 3$ Angaben über die nach Regel I/1 indizierbaren $2n - 3$-Bindungen. Da es sich ausschließlich um ebene Konstellationen handelt, können die relativen Stellungen der Bindungen nur ${}^0c$ bzw. ${}^0t$ sein, wofür auch hier der Kürze halber einfach c bzw. t gesetzt wird.

Da sich in jeder Kette die relative Stellung der Bindungen von den beiden Kettenenden her verfolgen läßt, muß Vorsorge getroffen werden, daß miteinander identische Konstellationen nicht infolge schematisierter Zählung doppelt gezählt werden. Wie leicht einzusehen ist, gilt für identische Konstellationen die

Regel 7: *Zwei Konstellationen sind identisch,*

a) wenn jede k-te Angabe in der einen Konstellation mit jeder k-ten Angabe in der anderen Konstellation übereinstimmt oder

b) wenn jede k-te Angabe in der einen Konstellation mit jeder $(2n-3-k)$*-ten Angabe in der anderen Konstellation übereinstimmt.*

Um die Berechnung der Zahl der ebenen Konstellationen durch Schematisierung zu vereinfachen, numeriert man alle charakterisierbaren Bindungen (das ist nach Regel I/1 also von der dritten Bindung des Konjuens an) der Reihe nach mit den Zahlen $1, 2, 3, \ldots (n-1), n, (n+1), \ldots (2n-4), (2n-4), (2n-3)$. Gerade Zahlen entsprechen in diesem Schema Einfachbindungen, ungerade Zahlen Doppelbindungen. Da nach der Regel I/2 zur eindeutigen Charakterisierung der betrachteten Konstellationen nur die *cis*-gestellten Bindungen angegeben werden müssen, lassen sich in diesem Schema bestimmte Konstellationen des Konjuens durch die Nummern ihrer *cis*-gestellten Bindungen darstellen. Sucht man die Zahl der eben gebauten Konstellationen des Konjuens, braucht man in diesem Schema nur nach der Zahl der möglichen Kombinationen zu fragen, die man aus den Nummern der Bindungen unter Beachtung des Kumulierungsverbots der Regel 1 und der Identitäten der Regel 7 aufbauen kann.

Das in der Regel 1 ausgesprochene Verbot der Kumulierung *cis*-gestellter Bindungen wirkt sich dahingehend aus, daß die Zahl der kombinierbaren Elemente eine Funktion der kombinierten Elemente ist. Wird nämlich die λ-te Bindung *cis*-gestellt, so werden durch die Regel 1 auch die Nummern $(\lambda - 1)$ und $(\lambda + 1)$ der freien Verfügung entzogen, da die

ihnen entsprechenden Bindungen *trans*-gestellt sein müssen. Eine zweite *cis*-gestellte Bindung kann dann nicht auf $2n-4$, sondern nur auf $2n-6$ verschiedenen Plätzen untergebracht werden.

Sind in dem betrachteten Konjuen ν Bindungen *cis*-gestellt, so müssen diese ν *cis*-gestellten Bindungen durch $\nu-1$ *trans*-gestellte Bindungen getrennt sein. Die *cis*-gestellten Bindungen können daher nur über $(2n-3)-(\nu-1)=(2n-\nu-2)$ Plätze verteilt werden. Die Zahl der verschiedenen Anordnungen ν *cis*-gestellter Bindungen auf den $2n-3$ Nummern ergibt sich daher als Kombination der $(2n-\nu-2)$ tatsächlich verfügbaren Plätze zur ν-ten Klasse und beträgt

$$K_\nu = \binom{2n-\nu-2}{\nu}. \tag{4}$$

Die K_ν-Kombinationen können in bezug auf das mittlere, d. i. das $(n-1)$-te Element symmetrisch oder nichtsymmetrisch sein, je nachdem, ob die durch sie dargestellten Konstellationen in bezug auf ihre mittleren Bindungen symmetrisch oder nichtsymmetrisch gebaut sind*. Entsprechend Regel 7 können symmetrische Konstellationen nur mit sich selbst identisch sein und werden in K_ν auch nur einmal gezählt, während die unsymmetrischen Konstellationen je paarweise identisch sein müssen und in K_ν doppelt gezählt werden. Bezeichnet U_ν die Zahl der nichtsymmetrischen und S_ν die Zahl der symmetrischen Konstellationen, die in K_ν gezählt wurden, gilt daher

$$K_\nu = 2\,U_\nu + S_\nu\,. \tag{5}$$

Bezeichnet ferner Z_ν die Zahl der individuellen, nicht miteinander identischen Konstellationen, die in K_ν enthalten sind, so gilt

$$Z_\nu = U_\nu + S_\nu\,. \tag{6}$$

Die Gln. (5) und (6) lassen sich zu

$$2\,Z_\nu = K_\nu + S_\nu\,. \tag{7}$$

kombinieren. Da Gl. (4) einen allgemeinen und einfachen Ausdruck für K_ν gibt, ist zur Bestimmung von Z_ν nach Gl. (7) nur mehr die Berechnung von S_ν nötig. Für S_ν müssen verschiedene Ausdrücke resultieren, je nachdem, ob ν geradzahlig ($\nu=2\mu$) oder ungeradzahlig ($\nu=2\mu+1$) ist, denn symmetrische Kombinationen sind für geradzahlige ν nur dann möglich, wenn das mittlere $(n-1)$-te Element nicht mitkombiniert wurde, für ungeradzahlige ν aber nur dann, wenn es mitkombiniert wurde. Es ist daher notwendig, $S_{2\mu}$ und $S_{2\mu+1}$ gesondert zu berechnen.

---

* Ist die mittlere Bindung, das ist für $C_{2n}H_{2n+2}$ die n-te Bindung, einer symmetrischen Konstellation *trans*-verknüpft, liegt zentrische Symmetrie vor, ist sie *cis*-verknüpft, liegt axiale Symmetrie vor.

Im Falle von $S_{2\mu}$ ist die Situation die folgende:

1. Das mittlere Element, die Nummer $n - 1$, wurde nicht mitkombiniert.
2. Die zu betrachtenden symmetrischen Kombinationen enthalten μ Nummern, die größer als $n - 1$ sind.
3. Wegen der Symmetrie der Kombination beschreibt die Kombination der zwischen 1 und $n - 1$ liegenden μ Nummern die Kombination der anderen μ Nummern mit.
4. Die nach 3 repräsentativen μ Nummern können $n - 2$ Elementen entnommen werden.
5. Da die Nummer 1 eine Bindung am Anfang, die Nummer $n - 2$ eine Bindung in der Mitte des Konjuens darstellt, sind Anfang und Ende der verschiedenen Kombinationen dieser μ Nummern nicht gleichwertig. Die mit Regel 7 ausgesprochene Identitätsbedingung ist daher hier irrelevant.
6. Regel 1 muß beachtet werden.

Auf Grund analoger Überlegungen, wie oben für K_ν angestellt, beträgt die Zahl der tatsächlich kombinierbaren Elemente $(n - 2) - (\mu - 1) = (n - \mu - 1)$ und daher die Zahl der symmetrischen Kombinationen für geradzahliges ν

$$S_{2\mu} = \binom{n - \mu - 1}{\mu}. \tag{8}$$

Bei ungeradzahligem $\nu = 2\mu + 1$ liegt folgende Situation vor:

1. Das mittlere Element, die Nummer $n - 1$, wird mit kombiniert.
2. Wegen des Kumulierungsverbotes der Regel 1 dürfen daher die Nummern $n - 2$ und n nicht mit kombiniert werden.
3. Auf beiden Seiten von $n - 1$ befinden sich je μ Nummern symmetrisch zueinander, die den Elementen 1 bis $n - 3$ bzw. $n + 1$ bis $2n - 3$ entnommen sein können.
4. Regel 7 darf nicht, Regel 1 muß beachtet werden.

Die Zahl der tatsächlich kombinierten Elemente beträgt in diesem Falle $(n - 3) - (\mu - 1) = (n - \mu - 2)$ und daher die Zahl der symmetrischen Kombinationen für ungeradzahliges ν

$$S_{2\mu+1} = \binom{n - \mu - 2}{\mu}. \tag{9}$$

Da für $S_{2\mu}$ und $S_{2\mu+1}$ verschiedene Ausdrücke resultieren, folgen auch für Z_ν entsprechend verschiedene Ausdrücke, nämlich

$$2Z_{2\mu} = \binom{2n - 2\mu - 2}{2\mu} + \binom{n - \mu - 1}{\mu} \tag{10}$$

bzw.

$$2Z_{2\mu+1} = \binom{2n - 2\mu - 3}{2\mu + 1} + \binom{n - \mu - 2}{\mu}. \tag{11}$$

Um die Gesamtzahl Z der ebenen Konstellationen des konjugierten Kohlenwasserstoffes $C_{2n}H_{2n+2}$ zu erhalten, ist Z_ν über alle möglichen Werte von ν, also über den Bereich von 0 bis $n - 1$ zu summieren:

$$2Z = 2\sum_{0}^{n-1} Z_\nu = 2\sum_{0}^{\mu \leqq (n-1)/2} (Z_{2\mu} + Z_{2\mu+1}) = \tag{12}$$

$$= \sum_{0}^{\mu \leqq \frac{n-1}{2}} \left[\binom{2n-2\mu-2}{2\mu} + \binom{2n-2\mu-3}{2\mu+1} + \binom{n-\mu-1}{\mu} + \binom{n-\mu-2}{\mu} \right]$$

Die beiden ersten Summen im letzten Ausdruck der Gl. (12) bilden in trivialer Weise die Summe

$$\sum_{0}^{n-1} \binom{2n-\nu-2}{\nu},$$

da die geraden ν darin mit der ersten Summe in Gl. (12), die ungeraden ν mit der zweiten korrespondieren. Die beiden letzten Summen lassen sich in der im Anhang I gegebenen Weise zu

$$\sum_{0}^{\lambda \leqq \frac{n+1}{2}} \binom{n-\lambda}{\lambda}$$

zusammenziehen, so daß die Zahl der ebenen Konstellationen eines unverzweigten, konjugierten Kohlenwasserstoffes der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n-2}$ als Funktion des die Kettenlänge repräsentierenden Parameters n folgt zu

$$Z(n) = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \sum_{0}^{n-1} \binom{2n-\nu-2}{\nu} + \sum_{0}^{\lambda \leqq \frac{n+1}{2}} \binom{n-\lambda}{\lambda} \right\}. \tag{13}$$

Beide Summen in Gl. (13) sind vom Typ

$$\sigma_m \equiv \sum_{0}^{\mu \leqq \frac{m+1}{2}} \binom{m-\mu}{\mu}, \tag{14}$$

die nach Gl. (14), besser aber nach der im Anhang II gegebenen Rekursionsformel

$$\sigma_{m+1} = \sigma_m + \sigma_{m-1} \tag{15}$$

berechnet werden können. Führt man Gl. (14) in Gl. (13) ein, erhält man schließlich für

$$Z(n) = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{2n-2} + \sigma_n). \tag{16}$$

In Tab. 1 sind die Werte von σ_1 bis σ_{20}, in Tab. 2 die daraus berechneten Werte für $Z(1)$ bis $Z(10)$ angegeben.

Tabelle 1: σ_m

m	σ_m	m	σ_m
1	1	11	144
2	2	12	233
3	3	13	377
4	5	14	610
5	8	15	987
6	13	16	1597
7	21	17	2584
8	34	18	4181
9	55	19	6765
10	89	20	10946

Tabelle 2: $Z(n)$

n	$Z(n)$
1	1
2	2
3	4
4	9
5	21
6	51
7	127
8	322
9	826
10	2135

Bei der Herleitung des allgemeinen Ausdruckes (16) für $Z(n)$ wurden auch solche Konstellationen mitgezählt, bei denen sich die Wirkungssphären der Atome nicht benachbarter Kettenabschnitte überschneiden. Da solche Überschneidungen erst ab 18 C-Atome auftreten können, sind die in Tab. 2 angegebenen Zahlen von $n = 9$ an etwas zu hoch; der Fehler beträgt aber weniger als 1%. Es ist zwar möglich, Konstellationen mit Überschneidungen nicht benachbarter Sequenzen allgemein auszusondern, jedoch wird dadurch der Ausdruck für $Z(n)$ wesentlich komplizierter. Aus diesem Grunde und in Hinblick auf die durch die Regeln 3 und 4 gegebene Möglichkeit, solche Konstellationen sofort zu erkennen und auszusondern, wurde von einer Berücksichtigung der Überschneidungen nicht benachbarter Sequenzen Abstand genommen.

Den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* und Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich, daß sie die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben, und Herrn Prof. *C. A. Coulson* (F.R.S.), Oxford, für die Diskussion derselben.

Anhang I:

$$\sum_{0}^{\lambda \leqq \frac{m-1}{2}} \left[\binom{m-\lambda}{\lambda} + \binom{m-\lambda-1}{\lambda} \right] = ?$$

Bei Entwicklung dieser Summen erhält man

$$\left\{ \begin{matrix} \binom{m}{0} + \binom{m-1}{1} + \binom{m-2}{2} + \binom{m-3}{3} + \cdots\cdots\cdots - \\ + \binom{m-1}{0} + \binom{m-2}{1} + \binom{m-3}{2} + \cdots\cdots\cdots \end{matrix} \right\}. \quad (17)$$

Da $\binom{n}{p} + \binom{n}{p+1} = \binom{n+1}{p+1}$, lassen sich die in dieser Entwicklung übereinander angeschriebenen Binomialkoeffizienten zusammenfassen zu

$$\binom{m-\rho}{\rho-1} + \binom{m-\rho}{\rho} = \binom{m-\rho+1}{\rho}. \tag{18}$$

Da ferner $\binom{m}{0} = 1 = \binom{m+1}{0}$, erhält man für die oben angeschriebene Summe:

$$\sum_{0}^{\lambda \leq \frac{m+1}{2}} \left[\binom{m-\lambda}{\lambda} + \binom{m-\lambda-1}{\lambda}\right] = \sum_{0}^{\lambda \leqq \frac{m+1}{2}} \binom{m-\lambda+1}{\lambda}. \tag{19}$$

Die Summierungsgrenze wird wegen der in der obigen Entwicklung vorgenommenen Versetzung der λ in den beiden Summen um 1 erhöht.

Anhang II: Rekursionsformel $\sigma_{m+1} = \sigma_m + \sigma_{m-1}$.

Trägt man in Gl. (19) die durch Gl. (14) definierten σ_m Summen ein, erhält man unmittelbar die Rekursionsformel

$$\sigma_m + \sigma_{m-1} = \sigma_{m+1}. \tag{15}$$

Behandelt man diese als lineare, homogene Differenzengleichung 2. Ordnung, erhält man nach der Standardmethode[7] für σ_m den Ausdruck

$$\sigma_m = \frac{(1+\sqrt{5})^{m+1} + (1-\sqrt{5})^{m+1}}{2^{m+1} \cdot \sqrt{5}}. \tag{20}$$

Die Entwicklung der beiden Binome in Gl. (20) führt zu

$$\sigma_m = 2^{-m} \cdot \sum_{0}^{\mu} \binom{m+1}{2\mu+1} \cdot 5^{\mu}. \tag{21}$$

Im Vergleich mit Gl. (14) bietet jedoch Gl. (21) keinen Vorteil.

[7] *S. Goldberg*, Introduction to Difference Equations, New York 1958, Kapitel 3, 3.

Über ungesättigte Monocyclen mit durchlaufender Konjugation, 2. Mitt.:[1]

Berechnung der Elektronenstruktur mit Hilfe der einfachen LCAO-MO-Methode und allgemeine gruppentheoretische Betrachtungen*

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Auf Grund geometrischer Überlegungen[2] sind zwei Reihen ebener, durchlaufend konjugierter Monocyclen der Bruttoformel C_aH_a möglich, in denen $a = 18 + 4n$ (Reihe A) bzw. $a = 24 + 4n$ (Reihe B) ist. Mit Hilfe der einfachen LCAO-MO-Methode (*Hückel*-Methode[3]) werden die elektronischen Eigenschaften dieser Ringe berechnet. Die erhaltenen allgemeinen Ausdrücke der berechneten Größen sind in Tab. 2, die Zahlenergebnisse in den Tab. 3 und 4 zusammengefaßt. Nach der *Hückel*-Methode sollten die Ringe der Reihe A im Grundzustand diamagnetisch, die der Reihe B im Grundzustand paramagnetisch sein und sich auch bezüglich anderer Eigenschaften charakteristisch unterscheiden. Bei zunehmender Vergrößerung der Ringe nehmen diese Unterschiede ab und der unendlich große Ring $C_\infty H_\infty$ stellt für beide Reihen einen gemeinsamen Grenzwert dar; seine elektronischen Eigenschaften wurden durch Grenzwertbetrachtungen errechnet.

Die ebenen, durchlaufend konjugierten Monocyclen können den 6 Symmetriegruppen $\mathbf{C_{1h}}$, $\mathbf{C_{2v}}$, $\mathbf{C_{2h}}$, $\mathbf{D_{2h}}$, $\mathbf{D_{3h}}$ und $\mathbf{D_{6h}}$ mit insgesamt 8 verschiedenen Typen angehören (Abb. 2). Ohne die durch a ausgedrückte Ringgröße festzulegen, werden diese 8 Typen gruppentheoretisch untersucht. Die dabei erhaltenen

* Auszugsweise bei der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Stuttgart (24. bis 30. April 1960) vorgetragen.

[1] 1. Mitt.: Mh. Chem. **90**, 929 (1959); **91**, 203 (1960).

[2] *O. Polansky*, Mh. Chem. **91**, 898 (1960).

[3] *E. Hückel*, Z. Phys. **70**, 204 (1931); **76**, 638 (1932).

Energiediagramme werden mit den nach der *Hückel*-Methode erhaltenen verglichen und unter Ausnützung der Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k und der Anzahl ihrer Knotenflächen werden die den MO Φ_k entsprechenden Energieniveaus E_k in den beiden Schemata gegenseitig zugeordnet (Tab. 7). Während nach der *Hückel*-Methode stets $a - 2$ Energieniveaus essentiell zweifach entartet sind, können vom gruppentheoretischen Standpunkt aus essentiell entartete Energieniveaus nur in den Gruppen $\mathbf{D_{3h}}$ und $\mathbf{D_{6h}}$, u. zw. nur in der Anzahl von $2a/3$ auftreten.

Die Unterschiede in den Ergebnissen der beiden Methoden werden auf den Umstand zurückgeführt, daß die *Hückel*-Methode im Gegensatz zur gruppentheoretischen den *Hamilton*-Operator und daher auch das Potential über das ganze Molekül hin mittelt. Die Auswirkung dieser Mittelung wird diskutiert und die Meinung vertreten, daß den Ergebnissen der *Hückel*-Methode ein orientierender, qualitativ richtiger Charakter im Sinne von Durchschnittswerten zukommt; insbesonders erscheinen auf Grund der gruppentheoretischen Ergebnisse diamagnetische Grundzustände bei Ringen der Reihe B und durch zufällige Entartungen verursachte paramagnetische Grundzustände bei Ringen der Reihe A durchaus möglich.

Da die numerischen Ergebnisse der *Hückel*-Methode als Durchschnittswerte angesehen werden müssen, wird ihre organisch-chemische Interpretation erschwert, doch lassen sich einige Anhalte für ionische Erstsubstitutionen und eine ungefähre Charakteristik des chemischen Verhaltens der Ringe C_aH_a geben. Abschließend wird die Empfindlichkeit der *Hückel*-Methode gegenüber verschiedenen geometrischen Isomeren diskutiert.

Inhalt

Seite

I. Allgemeine LCAO-MO-theoretische Behandlung der Ringe C_aH_a 919
1. Energie-Eigenwerte E_k ... 919
2. Besetzung der Energieniveaus mit π-Elektronen ... 922
3. Gesamt- und durchschnittliche π-Elektronenenergien ... 923
4. Gesamt- und durchschnittliche Delokalisierungsenergien ... 924
5. UV-Anregungsenergien δE ... 925
6. Koeffizienten c_{ik} der Linearkombination ... 925
7. Knotenflächen der MO Φ_k ... 930
8. Netto-π-Elektronenladung q_j am j-ten C-Atom ... 932
9. π-Bindungsordnung $_\pi p_{ij}$ ... 933
10. Freie Valenz F_j des j-ten C-Atoms ... 934
11. Atom-Lokalisierungsenergien E_L ... 935
12. Zusammenfassung der Ergebnisse (Formelübersicht) ... 936

II. Grenzwertbetrachtungen für $C_\infty H_\infty$ nach der LCAO-MO-Methode ... 937

III. Numerische Werte für die je ersten 25 Ringe beider Reihen ... 939

IV. Allgemeine gruppentheoretische Betrachtung der Ringe C_aH_a ... 941
1. Symmetrieelemente und Symmetriegruppen ... 941
2. Konzept und Ergebnisse der allgem. gruppentheoret. Betrachtung 943
3. Basisfunktionen ψ_j ... 945

V. Vergleich der Ergebnisse der beiden Methoden ... 949
1. Zur Entartung der Eigenwerte ... 949

Seite
2. Gegenseitige Zuordnung der nach den beiden Methoden erhaltenen Energieniveaus 951
3. Zum Grundzustand der Ringe C_aH_a 956
VI. Diskussion 958
1. Allgemeine und numerische Ergebnisse der *Hückel*-Methode und ihre organisch-chemische Interpretation 958
2. *Hückel*-Methode und räumliche Struktur 960
Anhang I 960

In einer vorhergehenden Arbeit über die Koplanaritätsbedingungen konjugierter Kohlenwasserstoffe[2] wurde bereits auf die mögliche Existenz größerer, ungespannter, ebener Ringe mit durchlaufender Konjugation hingewiesen. Die bei der Durchrechnung dieser Systeme nach der einfachen *Hückel*schen LCAO-MO-Methode erhaltenen Resultate wurden in einer kurzen, vorläufigen Mitt.[1] berichtet. In der vorliegenden Arbeit sollen diese Ergebnisse detailliert dargelegt und durch eine allgemeine gruppentheoretische Betrachtung diskutiert werden.

Obgleich sich die größeren ungespannten, ebenen Monocyclen mit durchlaufender Konjugation bereits seit längerer Zeit des theoretischen Interesses erfreuen[4, 5, 6], wurden einzelne Vertreter dieser Verbindungsklasse erst kürzlich isoliert[7,8]. Ebenfalls in letzter Zeit haben *D. W. Davies*[9a] und *C. A. Coulson* und *A. Gołębiewski*[9b] dem Cyclo-oktadekanonaen eine theoretische Studie gewidmet.

Da die größeren ungesättigten Ringe mit durchlaufender Konjugation ein in sich geschlossenes konjugiertes System darstellen, können sie nur aus einer geradzahligen Anzahl von CH-Gruppen aufgebaut werden. Ihre Bruttoformel lautet daher C_aH_a, worin a stets geradzahlig ist. Je nachdem, ob $a/2$ gerad- oder ungeradzahlig ist, lassen sie sich in zwei Reihen einordnen, die für ungeradzahliges $a/2$ mit A, für geradzahliges $a/2$ mit B bezeichnet werden sollen.

Da die Ringe ungespannt und eben sein sollen, darf angenommen werden, daß sich die C-Atome der Ringe im sp^2-Hybridzustand befinden und mit je 1 π-Elektron zum Gesamt-π-Elektronensystem beitragen. Ein Ring der Bruttoformel C_aH_a enthält daher a π-Elektronen.

Damit die betrachteten Ringe eben und ungespannt sein können, müssen sie eine Mindestgröße besitzen[2]; wie einfache planimetrische Betrachtungen zeigen, muß in der Reihe A mindestens $a = 18$, in der Reihe B aber mindestens $a = 24$ betragen. Aus diesen Mindestgrößen folgt daher für a in der

$$\begin{aligned} &\text{Reihe A} \ldots\ldots a = 18 + 4n \\ &\text{Reihe B} \ldots\ldots a = 24 + 4n \end{aligned} \qquad (1)$$

worin n eine ganze, positive Zahl ($n = 0, 1, 2 \ldots$) darstellt.

[4] *W. G. Penny*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 146**, 223 (1934).

[5] *C. R. Noller*, Chem. of Org. Compounds, 1. Aufl., Philadelphia und London, **1951**, S. 769.

[6] *K. Mislow*, J. Chem. Phys. **20**, 1489 (1952).

[7] *F. Sondheimer* und *R. Wolovsky*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1771, 4755 (1959); Tetrahedron Letters. **1959**/3/3.

[8] *F. Sondheimer*, *R. Wolovsky* und *Y. Gaoni*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 755 (1960).

[9] a) *D. W. Davies*, Tetrahedron Lett. **1959**/8/4 b) *C. A. Coulson* und *A. Gołębiewski*, Tetrahedron **11**, 125 (1960).

Die Mindestgröße der Ringe von 18 bzw. 24 C-Atomen folgt aus dem Kumulierungsverbot[2] für *cis*-gestellte Bindungen. Da Benzol als einzige ebene Struktur von dem Kumulierungsverbot ausgenommen ist[2], gehört es — gewissermaßen singulär — der Reihe A mit an.

I. Behandlung der Ringe C_aH_a nach der einfachen LCAO-MO-Methode

1. Energiewerte

Numeriert man die einzelnen C-Atome der Ringe fortlaufend mit den Nummern $i, j, \ldots = 1, 2, 3, \ldots a$ und kürzt man die Atomeigenfunktion (= Atomorbital = AO) der π-Elektronen dieser C-Atome mit φ_i ab, lassen sich in bekannter Weise[10] die Moleküleigenfunktionen (= Molekülorbitale = MO) Φ_k der π-Elektronen der Ringe als eine Linearkombination der AO aufbauen

$$\Phi_k = \sum\nolimits_i c_{ik}\,\varphi_i \tag{2}$$

worin k die Laufnummer des MO und des ihm entsprechenden Energieniveaus (= Eigenwert) E_k darstellt und aus Gründen, die erst später (Abschn. I, 6 und I, 7, s. S. 930, 931) ersichtlich werden, die Werte

$$k = -\left(\frac{a}{2} - 1\right),\ -\left(\frac{a}{2} - 2\right) \cdots -1, 0, 1 \cdots \frac{a}{2}$$

durchlaufen soll.

Der Energieeigenwert E_k ist dann durch

$$E_k = \int \Phi_k H \Phi_k \, d\tau \Big/ \int \Phi_k^2 \, d\tau \tag{3}$$

gegeben, worin H den (über das ganze Molekül gemittelten) *Hamilton*-Operator und $d\tau$ das Volumselement $d\tau = \Pi\, dx_i\, dy_i\, dz_i$ bedeuten, und worin ferner bereits berücksichtigt ist, daß Φ_k reell ist. Trägt man Gl. (2) in die Gl. (3) ein und kürzt man die dabei auftretenden Integrale wie folgt ab

$$\begin{aligned}
&\int \varphi_i H \varphi_i \, d\tau = \alpha \\
&\int \varphi_i H \varphi_j \, d\tau = \begin{cases} = \beta, & \text{sofern } i \text{ und } j \text{ Nachbarn} \\ = 0, & \text{andernfalls} \end{cases} \\
&\int \varphi_i^2 \, d\tau = 1 \\
&\int \varphi_i \varphi_j \, d\tau = 0,
\end{aligned} \tag{4}$$

[10] *C. A. Coulson*, Valence, Oxford **1952**, S. 238. *H. Preuss*, Meth. d. Molekülphysik und ihre Anwendungsbereiche, 1. Sonderband der Fortschr. d. Physik **1959**, S. 112; u. a. m.

erhält man

$$E_k = \frac{\sum_i c_{ik}^2 \alpha + 2 \sum'_{i<j} c_{ik} c_{jk} \beta}{\sum_i c_{ik}^2} \tag{5}$$

In Gl. (5) stellen α und β feste Werte, die c_{ik} hingegen variierbare Parameter dar. Um die Energie zu minimisieren, hat man den mit Gl. (5) gegebenen Ausdruck für E_k partiell nach den einzelnen c_{ik} zu differenzieren; ein Minimum kann nur dann vorliegen, wenn alle ersten partiellen Ableitungen von E_k nach den c_{ik} gleichzeitig Null werden. Man erhält somit a partielle Differentialgleichungen der Form

$$\frac{\partial E_k}{\partial c_{ik}} = 2\beta \cdot c_{i-1,k} + 2(\alpha - E_k) \cdot c_{ik} + 2\beta \cdot c_{i+1,k} = 0. \tag{6}$$

Für den Fall, daß $i = a$ ist, wird darin $i + 1$ gleich 1 gesetzt. Diese a partiellen Differentialgleichungen bilden in bezug auf die c_{ik} ein homogenes lineares Gleichungssystem, deren Koeffizienten zu der sog. Säkulardeterminante zusammengefaßt werden können. Zweckmäßigerweise dividiert man vorher die Koeffizienten durch β und kürzt den dabei gebildeten Quotienten durch

$$x_k = \frac{\alpha - E_k}{\beta} \tag{7}$$

ab. Die Säkulardeterminate hat dann die Form der Circulante a-ten Grades

$$D(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{8}$$

Da eine Circulante n-ten Grades als Produkt über die n Einheitswurzeln

$$\rho_\lambda = \cos \frac{2\lambda\pi}{n} + i \sin \frac{2\lambda\pi}{n} \tag{9}$$

entwickelt werden kann[11]

$$C(n) = \prod_1^n{}_\lambda \left(\sum_0^{n-1} a_\nu \cdot \rho_\lambda{}^\nu \right) \tag{10}$$

[11] *W. L. Ferrar*, Algebra, Oxford University Press **1941**, S. 23.

worin a_j die Elemente der ersten Zeile der Circulante bedeuten, gilt im Falle der Determinante (8)

$$D(x) = \prod_{1}^{a} \left[k \right] (x_k + \varrho_k + \varrho_k{}^{a-1}) = 0 \tag{11}$$

woraus für $x_k = -\varrho_k - \varrho_k{}^{a-1}$ und bei Berücksichtigung von $\varrho_k{}^a = 1$ schließlich

$$x_k = -\frac{\varrho_k{}^2 + 1}{\varrho_k} \tag{12}$$

folgt. Trägt man Gl. (9) in (12) ein, ergibt sich endlich für x_k der Eigenwert

$$x_k = -2 \cos \frac{2k\pi}{a}, \tag{13}$$

aus dem durch Umkehrung der Gl. (7) für den Energieeigenwert der π-MO der Ausdruck resultiert

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{a}. \tag{14}$$

Da $\cos(-\omega) = \cos\omega$ ist, ergeben sich für alle k, die der Bedingung

$$k = \pm |k| \tag{15}$$

genügen, zwei einander gleiche, also zweifach degenerierte Eigenwerte

$$E_{-k} = E_{+k}. \tag{16}$$

Da für $k = 0$ bzw. $k = a/2$ Bedingung (15) nicht erfüllt werden kann, entsprechen sie einfach vorkommenden Energieniveaus E_k.

Das Argument $2k\pi/a$ des Cosinus in Gl. (14) stellt Winkel dar, die sich bezüglich zweier aufeinander senkrechter Durchmesser des Einheitskreises symmetrisch verteilen. Daher sind auch die Energieniveaus E_k in bezug auf α symmetrisch verteilt. Ist $a/2$ geradzahlig (Reihe B), so kann k unter anderem auch den Wert $k = \pm a/4$ annehmen, für den wegen $\cos(\pi/2) = 0$ die Eigenwerte $E_{\pm(a/4)} = \alpha$ folgen; für ungeradzahlige $a/2$ (Reihe A) muß k stets verschieden von $\pm a/4$ sein. Die Energiediagramme der Ringe der Reihe B beinhalten daher stets ein zweifach degeneriertes Termpaar vom Werte $E_k = \alpha$ und unterscheiden sich durch dieses, wie Abb. 1 zeigt, von den Energiediagrammen der Ringe der Reihe B in typischer Weise.

Die beiden nicht entarteten Energieniveaus E_0 und $E_{a/2}$ geben wegen $\cos 0 = 1$ bzw. $\cos\pi = -1$ die Grenzen an, zwischen denen alle anderen (zweifach entarteten) Energieniveaus liegen müssen. Da das Resonanzintegral β eine negative Größe ist, liegt gemäß Gl. (14) E_0 tiefer als $E_{a/2}$. Somit ist E_0 das tiefste und $E_{a/2}$ das höchste Energieniveau.

Mit zunehmender Größe des Ringes, das ist mit steigendem a, rücken die Energieterme entsprechend Gl. (14) näher aneinander und bilden schließlich für $a \to \infty$ zweifach degenerierte Energiebänder. Die beiden nicht entarteten Energieniveaus E_0 und $E_{a/2}$ werden bei der Vergrößerung des Ringes in ihrer Lage nicht verändert und fallen bei unendlich großen Ringen mit der Begrenzung der beiden Bänder zusammen (Abb. 1).

2. Besetzung der Energieniveaus mit π-Elektronen

Da die Laufzahl k im Bereich $-\left(\frac{a}{2}-1\right) \leq k \leq \frac{a}{2}$ insgesamt a verschiedene Werte annehmen kann, enthält das Energiediagramm eines Ringes C_aH_a entsprechend Gl. (14) a π-Elektronenniveaus. Von diesen sind bei Ringen der Reihe A $a/2$ bindend (d. h. tiefer als $E = \alpha$ liegend) und $a/2$ gegenbindend (d. h. höher als $E = \alpha$ liegend). Da nach dem *Pauli*-Prinzip jedes Energieniveau mit maximal zwei Elektronen besetzbar ist und nach dem Prinzip der geringsten potentiellen Energie die tiefer liegenden Niveaus bevorzugt besetzt werden, lassen sich die a π-Elektronen des Ringes in den $a/2$ bindenden Niveaus unterbringen. Der Grundzustand der Ringe der Reihe A ist daher ein (diamagnetischer) Singulettzustand, in dem alle π-Elektronen spinkompensiert sind.

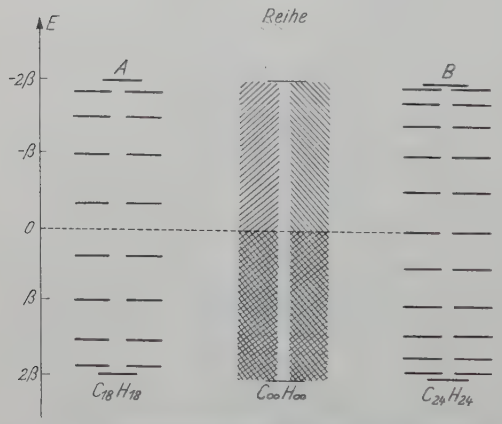


Abb. 1. Energiediagramme des $C_{18}H_{18}$ als typischen Vertreters der Ringe der Reihe A, des $C_{24}H_{24}$ als typischen Vertreters der Ringe der Reihe B und des $C_\infty H_\infty$

Bei den Ringen der Reihe B sind $(a-2)/2$ Elektronenniveaus bindend und $(a-2)/2$ Niveaus gegenbindend, während 2 Niveaus mit der Energie $E_k = \alpha$ weder bindend noch gegenbindend sind. Es können daher nur $(a-2)$ π-Elektronen die bindenden Niveaus besetzen. Die beiden verbleibenden π-Elektronen besetzen entsprechend dem *Hund*schen Multiplizitätsprinzip die beiden Energieniveaus $E_{\pm a/4} = \alpha$ je einfach. Der Grundzustand der Ringe der Reihe B ist daher ein (paramagnetischer) Triplettzustand (= Biradikal), in dem die beiden energiereichsten π-Elektronen spin-unkompensiert sind.

Aus den in Gl. (1) gegebenen Ausdrücken für a in den Ringen der Reihe A bzw. B und der Abb. 1 lassen sich auf Grund der obigen Darlegungen die in der folgenden Tabelle 1 angeführten Besetzungszahlen n_k der π-Elektronen-Energieniveaus E_k mit π-Elektronen abzählen:

Tabelle 1. Besetzung der π-Elektronen-Energieniveaus E_k mit n_k π-Elektronen im Grundzustand der Ringe C_aH_a

n_k	Reihe A	Reihe B
2	$-(4+n) \leqq k \leqq +(4+n)$	$-(5+n) \leqq k \leqq +(5+n)$
1	—	$k = \pm(6+n)$
0	$\lvert k \rvert \geqq (5+n)$	$\lvert k \rvert \geqq (7+n)$

3. Gesamt-π-Elektronenenergien E_π und durchschnittliche π-Elektronenenergien ε_π

Die Gesamt-π-Elektronenenergie eines Systems ist die Summe der Energien der π-Elektronen dieses Systems

$$E_\pi = \sum_k n_k E_k \tag{17}$$

worin n_k die in Tab. 1 angegebenen Besetzungszahlen sind. Da diese für die beiden Reihen A und B verschieden sind (vgl. Tab. 1), ist die Rechnung für jede Reihe gesondert auszuführen. Es folgt aus Gl. (17), daß Summanden mit $n_k = 0$ ausgeschieden werden können, da sie keinen Beitrag zu E_π zu leisten vermögen.

Reihe A:

Entsprechend den in Tab. 1 angegebenen Werten von n_k ergibt sich aus Gl. (17), wenn man in diese Gl. (14) einträgt

$$(E_\pi)_A = \sum_{4-n}^{4+n} {}_k\, 2 \cdot \left(\alpha + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{a}\right) =$$

$$= a\alpha + 4\beta \sum_{4-n}^{4+n} {}_k \cos\left(2k\frac{\pi}{a}\right).$$

Unter Verwendung des im Anhang I gegebenen Ausdruckes (I. 1) für die zuletzt aufgetretene Summierung erhält man schließlich

$$(E_\pi)_A = a\alpha + 4\beta \operatorname{cosec}(\pi/a). \tag{18 A}$$

Reihe B:

Da $\cos(2k\pi/a)$ für $k = \pm(6+n)$ gleich Null ist, erhält man in entsprechender Weise

$$(E_\pi)_B = a\alpha + 4\beta \operatorname{ctg}(\pi/a). \tag{18 B}$$

Der Vergleich der Gesamt-π-Elektronenenergien verschieden großer Ringe ist nur unter Berücksichtigung der Ringgröße möglich, während sich die durchschnittlichen π-Elektronenenergien direkt vergleichen

lassen. Die durchschnittliche Energie eines π-Elektrons in einem der Ringe ist durch

$$\varepsilon_\pi = \frac{1}{a} E_\pi \tag{19}$$

gegeben. Bei Berücksichtigung der Ausdrücke (18 A) und (18 B) folgen daher

$$(\varepsilon_\pi)_A = \alpha + \frac{4}{a} \beta \operatorname{cosec}(\pi/a). \tag{20 A}$$

$$(\varepsilon_\pi)_B = \alpha + \frac{4}{a} \beta \operatorname{ctg}(\pi/a). \tag{20 B}$$

4. Gesamt-Delokalisierungsenergien E_D und durchschnittliche Delokalisierungsenergien je CH-Gruppe ε_D

Die von *Dewar* und *Schmeising*[12] einerseits und *Mulliken*[13] andrerseits abgeführte Diskussion der Resonanzenergie zeigte deutlich, daß die quantenchemisch errechenbare Energiedifferenz zwischen der Gesamt-π-Elektronenenergie eines π Elektronensystems in seinem mesomeren Zustand und der Gesamt-π-Elektronenenergie desselben Systems bei (einer *Kekulé*formel entsprechenden) streng lokalisierten Doppelbindungen besser als Delokalisierungsenergie bezeichnet wird. Da sich für eine C=C-Doppelbindung, wie sie z. B. im Äthylen enthalten ist, eine Gesamt-π-Elektronenenergie von $2 \cdot (\alpha + \beta)$ ergibt, ein Ring der Bruttoformel C_aH_a aber $a/2$ Doppelbindungen enthält, folgt für

$$E_D = E_\pi - a \cdot (\alpha + \beta) \tag{21}$$

und daher unter Beachtung der Gln. (18 A und B) in der

Reihe A: $$(E_D)_A = (-a + 4 \operatorname{cosec}[\pi/a])\,\beta \tag{22A}$$

Reihe B: $$(E_D)_B = (-a + 4 \operatorname{ctg}[\pi/a])\,\beta \tag{22B}$$

Um diese Energiebeträge liegt das sich im mesomeren Zustand befindende π-Elektronensystem der Ringe tiefer als der *Kekulé*formel entspricht.

Für die durchschnittliche Delokalisierungsenergie je CH-Gruppe ergibt sich daraus nach Division durch a

$$(\varepsilon_D)_A = \left(-1 + \frac{4}{a} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{a}\right)\beta. \tag{23 A}$$

$$(\varepsilon_D)_B = \left(-1 + \frac{4}{a} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a}\right)\beta. \tag{23 B}$$

[12] *M. J. S. Dewar* und *H. N. Schmeising*, Tetrahedron **5**, 166 (1959).
[13] *R. S. Mulliken*, Tetrahedron **6**, 68 (1959).

5. UV-Anregungsenergien δE

Unter der Annahme, daß die zur Erzeugung eines UV-Spektrums notwendigen Energien identisch mit denjenigen sind, die aufgewendet werden müssen, um ein π-Elektron aus dem Niveau k, in dem es sich im Grundzustand befindet, auf ein höheres, im Grundzustand unbesetztes oder nur einfach besetztes Niveau r zu heben, ergibt sich für die UV-Anregungsenergie $\delta E_{k \to r}$

$$\delta E_{k \to r} = E_r - E_k \tag{24}$$

wobei angenommen ist, daß $r > k$ ist. Trägt man Gl. (14) in (24) ein, erhält man für $\delta E_{k \to r}$

$$\delta E_{k \to r} = -4\beta \sin \frac{(|r| + |k|)\pi}{a} \cdot \sin \frac{(|r| - |k|)\pi}{a}. \tag{25}$$

Wie an Hand der Energiediagramme der Abb. 1 zu ersehen ist, hat man die niedrigsten UV-Anregungsenergien δE_1 für einen Übergang eines π-Elektrons vom höchsten besetzten zum niedrigsten unbesetzten Niveau zu erwarten. Da die Laufnummern k und r dieser beiden Niveaus in den Reihen A und B verschieden sind, ergeben sich für die beiden Reihen die gesonderten Ausdrücke

$$(\delta E_1)_A = -4\beta \sin \frac{\pi}{a}. \tag{26 A}$$

$$(\delta E_1)_B = -2\beta \sin \frac{2\pi}{a}. \tag{26 B}$$

6. Die Koeffizienten c_{ik} der Linearkombination

Die a partiellen Differentialgleichungen der Form (6) bilden ein linearhomogenes Gleichungssystem in den c_{ik} und enthalten daher nur $(a - 1)$ voneinander unabhängige Gleichungen. Die zur Berechnung der c_{ik}-notwendige a-te Gleichung erhält man aus der Normalisierungsbedingung für Φ_k

$$\int \Phi_k^2 \, d\tau = 1, \tag{27}$$

die dafür sorgt, daß Φ_k genau die Ladung eines Elektrons repräsentiert. Unter Benützung der Gln. (2) und (4) folgt daraus unmittelbar als a-te Gleichung für die Berechnung der c_{ik}

$$\sum_{1}^{a} {}_i \, c_{ik}^2 = 1. \tag{28}$$

Die Berechnung der c_{ik} läßt sich vereinfachen,

1. wenn wir definieren

$$\gamma_i = \frac{c_{ik}}{c_{rk}} \tag{29}$$

weil dann wegen $\gamma_r = 1$ die Zahl der zu bestimmenden Parameter vorerst um 1 erniedrigt wird, so daß die $(a-1)$ unabhängigen Gleichungen der Beziehung (6) ausreichen, und

2. wenn wir die Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k zur Gewinnung einfacher Relationen zwischen Gruppen von c_{ik} ausnutzen.

Da durch Einführung der fundamentalen Integralkürzungen (4) in der einfachen LCAO-MO-Methode alle C-Atome der Ringe C_aH_a gleichwertig werden, kann durch die Atome mit den Nummern i und $(a/2 + i)$ eine Symmetrieebene gelegt werden*, bezüglich welcher die MO Φ_k symmetrisch bzw. asymmetrisch sein müssen[14]. Als Bezugsebene für die Symmetrie der MO Φ_k wählen wir die durch die Atome 1 und $1 + a/2$ gehende Ebene.

a) Sind die MO Φ_k in bezug auf diese Ebene symmetrisch, folgen die Beziehungen

$$\begin{aligned} c_{1k} &\neq 0 \neq c_{(1+a/2),k} \\ c_{ik} &= c_{(a+2-i),k}. \end{aligned} \tag{30}$$

b) Sind die MO Φ_k jedoch asymmetrisch zu dieser Ebene, gilt

$$\begin{aligned} c_{1k} &= c_{(1+a/2),k} = 0 \\ c_{ik} &= -c_{(a+2-i),k}. \end{aligned} \tag{31}$$

Im Falle symmetrischer Φ_k definieren wir die γ_i durch

$$_s\gamma_i = c_{ik}/c_{1k} \tag{32}$$

und erhalten

$$_s\gamma_1 = 1 \tag{32 a}$$

im Falle asymmetrischer Φ_k jedoch durch

$$_a\gamma_i = c_{ik}/c_{2k} \tag{33}$$

und erhalten wegen Gl. (31)

$$\begin{aligned} {}_a\gamma_1 &= 0 \\ {}_a\gamma_2 &= 1. \end{aligned} \tag{33 a}$$

Dividieren wir die a homogenen Gleichungen (6), deren Koeffizienten in der Determinante (8) zusammengefaßt sind, durch c_{1k} bzw. c_{2k} ab,

* Der gruppentheoretische Grund hierfür ist, daß die *Hückel*-Methode dem Ring C_aH_a die Symmetrie $\mathbf{D_{ah}}$ unterlegt (vgl. Abschn. V, 1; S. 950 und Abschn. VI, 2; S. 960).

[14] *G. W. Wheland*, Resonance in Org. Chem., New York **1955**, 666.

erhalten wir n homogene Gleichungen in ${}_s\gamma_i$ bzw. ${}_a\gamma_i$ mit denselben Koeffizienten.

Ohne uns vorläufig auf den symmetrischen bzw. den asymmetrischen Fall festzulegen, erhalten wir aus der $(j-1)$-ten Zeile der Determinante (8) die Beziehung

$$\gamma_{j+2} + x_k\,\gamma_{j+1} + \gamma_j = 0 \tag{34}$$

worin $j = 1, 2, \ldots (a-2)$ ist, bzw. nach Eintragen von Gl. (13) in (34) wenn wir $2\,k\,\pi/a = \omega$ abkürzen

$$\gamma_{j+2} - 2\cos\omega\cdot\gamma_{j+1} + \gamma_j = 0. \tag{35}$$

Diese Gleichung stellt wegen $j = 1, 2, \ldots (a-2)$ eine Rekursionsformel dar. Sie hat die Form einer homogenen linearen Differenzengleichung 2. Ordnung mit konstanten Koeffizienten und kann als solche nach der Standardmethode[15] behandelt werden. Mit dem Versuchsansatz

$$\gamma_j = m^j \tag{36}$$

erhält man aus Gl. (34) nach Abkürzen von m^j die charakteristische Hilfsgleichung

$$m^2 - 2\cos\omega\, m + 1 = 0 \tag{37}$$

deren Wurzeln

$${}_1m_2 = \cos\omega \pm i\sin\omega \tag{38}$$

sind. Als allgemeine Lösung folgt daher der Ausdruck

$$\gamma_j = C_1\,m_1{}^j + C_2\,m_2{}^j \tag{39}$$

in dem C_1 und C_2 Konstante darstellen. Da m_1 und m_2 konjugiert komplex sind und wir für die γ_j reelle Werte erwarten, setzen wir für C_1 und C_2 die konjugiert komplexen allgemeinen Ausdrücke

$${}_1C_2 = \lambda\,(\cos\mu \pm i\sin\mu) \tag{40}$$

an. Aus den Gln. (38), (39) und (40) ergeben sich bei Benutzung des *de Moivre*schen Theorems die Beziehung

$$\gamma_j = 2\,\lambda\cdot\cos(j\omega + \mu) \tag{41}$$

in der λ und μ Konstante sind, deren Wert sich aus γ_j und γ_{j-1} bestimmen lassen. Da aber, wie in den Gln. (32) und (33) festgehalten, keine Gleichheit zwischen ${}_s\gamma_j$ und ${}_a\gamma_j$ besteht, muß die Berechnung von λ und μ für den Fall symmetrischer und den asymmetrischer MO Φ_k getrennt erfolgen; sie wird weiter unten durchgeführt.

Sind nach Errechnung von λ und μ die γ_j durch Gl. (41) bestimmt, kann durch Kombination der Gln. (28) und (29) ${c_{rk}}^2$ nach

$${c_{rk}}^2 = \frac{1}{\sum_i {\gamma_i}^2} \tag{42}$$

berechnet werden, woraus entsprechend Gl. (29) für die c_{ik} dann folgt

$$c_{ik} = \gamma_i\cdot c_{rk}. \tag{43}$$

[15] *S. Goldberg*, Introduct. to Differ. Equat., New York **1958**, Kapitel 3,3.

Wegen der Unterschiede zwischen ${}_s\gamma_j$ und ${}_a\gamma_j$ werden auch die Gln. (42) und (43) zu verschiedenen Ausdrücken für symmetrische und asymmetrische MO führen.

a) λ, μ *und* c_{ik} *für symmetrische* MO Φ_k:

Gemäß der Definition (32) ist hier ${}_s\gamma_1 = 1$. Aus der ersten Zeile der Säkulardeterminante (8) folgt bei Berücksichtigung der Gln. (13), (30) und (32)

$$x_k\,\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_a = 0 = -2\cos\omega + 2\,{}_s\gamma_2 \tag{44}$$

und daraus

$${}_s\gamma_2 = \cos\omega. \tag{45}$$

Entsprechend Gl. (41) sind hier

$$\begin{aligned} {}_s\gamma_1 &= 1 = 2\,\lambda\cos(\omega + \mu) \\ {}_s\gamma_2 &= \cos\omega = 2\,\lambda\cos(2\,\omega + \mu) \end{aligned} \tag{46}$$

woraus sich λ und μ zu

$$\begin{aligned} \lambda &= {}^1/_2 \\ \mu &= -\omega \end{aligned} \tag{47}$$

ergeben und ${}_s\gamma_j$ die Form

$${}_s\gamma_j = \cos(j-1)\,\omega \tag{48}$$

annimmt. Für $c_{1k}{}^2$ erhält man daher nach Gl. (42)

$$c_{1k}{}^2 = \frac{1}{\sum_1^a{}_j \cos^2(j-1)\,\omega}. \tag{49}$$

Unter Benutzung des im Anhang I abgeleiteten Ausdruckes (I, 4) für die im Nenner von Gl. (49) stehende Summe folgt

$$c_{1\,k}{}^2 = 2/\,[a - \cos(a-1)\omega \cdot \sin a\omega/\sin\omega]$$

Da wegen $\omega = 2k\pi/a$ für $\sin a\,\omega = 0$ folgt, ergeben sich für alle k, die von 0 und $a/2$ verschieden sind und symmetrische MO Φ_k charakterisieren,

$$c_{1\,k}{}^2 = \frac{2}{a}.$$

Aus den Gln. (43) und (48) folgt daher

$$c_{ik} = \sqrt{2/a}\cdot\cos\frac{2\,(i-1)\,k\,\pi}{a}. \tag{50}$$

Für $k = 0$ bzw. $k = a/2$ nimmt der Bruch $\cos(a-1)\,\omega \cdot \sin a\,\omega/\sin\omega$ wegen $\omega = 0$ bzw. $\omega = \pi$ die unbestimmte Form $0/0$ an. Sowohl durch Grenzwertbetrachtungen als auch durch die Überlegung, daß in diesen beiden Fällen nach Gl. (48) $\gamma_j^2 = 1$ ist, kann gezeigt werden, daß für $k = 0, a/2$

$$c_{1k}^2 = \frac{1}{a}$$

resultiert und daher entsprechend den Gln. (43) und (48) bei Berücksichtigung des entsprechenden Wertes von ω die c_{ik} den Ausdrücken gehorchen

$$k = 0 \ldots c_{i0} = \sqrt{1/a}. \tag{50 a}$$

$$k = a/2 \ldots c_{i,a/2} = (-1)^{i-1} \cdot \sqrt{1/a} \tag{50 b}$$

b) λ, μ *und* c_{ik} *für asymmetrische* MO Φ_k:

In Gl. (33) wurden bereits die Werte für ${}_a\gamma_1$ und ${}_a\gamma_2$ gegeben. Ihre Verknüpfung mit Gl. (41) führt zu

$$\begin{aligned} {}_a\gamma_1 &= 0 = 2\lambda\cos(\omega + \mu) \\ {}_a\gamma_2 &= 1 = 2\lambda\cos(2\omega + \mu) \end{aligned} \tag{51}$$

woraus für λ und μ folgen

$$\lambda = -\frac{1}{2}\sin\omega \tag{52}$$

$$\mu = \frac{\pi}{2} - \omega.$$

Da unter diesen Umständen

$$\cos(j\omega + \mu) = \cos\left[(j-1)\,\omega + \frac{\pi}{2}\right] = -\sin(j-1)\,\omega$$

wird, erhält man für die ${}_a\gamma_j$ den allgemeinen Ausdruck

$${}_a\gamma_j = \frac{\sin(j-1)\,\omega}{\sin\omega}. \tag{53}$$

Aus Gl. (42) folgt dann für

$$c_{2k}^2 = \frac{\sin^2\omega}{\sum_1^a j\sin^2(j-1)\,\omega} \tag{54}$$

woraus sich bei Anwendung der Formel (I, 3) des Anhanges I ergibt

$$c_{2k}^2 = \frac{2\sin^2\omega}{a + \dfrac{\cos(a-1)\,\omega\sin a\,\omega}{\sin\omega}}.$$

Wegen $\sin a\,\omega = \sin 2\,k\pi = 0$ vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$c_{2k}^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \omega.$$

Durch Berücksichtigung der Gln. (43) und (53) erhält man schließlich

$$c_{ik} = \sqrt{2/a} \sin \frac{2\,(i-1)k\,\pi}{a}. \tag{55}$$

Für $k = 0$ bzw. $k = a/2$ folgen aus Gl. (55) für alle $c_{ki} = 0$. Dies ist so zu interpretieren, daß für diese beiden Werte von k keine asymmetrischen MO Φ_k gebildet werden können. Wie wir weiter oben gesehen haben, liefern die Werte $k = 0$ bzw. $a/2$ bei symmetrischen MO Φ_k realisierbare Lösungen. Die MO Φ_0 und $\Phi_{a/2}$ sind daher symmetrisch und — da sie nur einmal vorkommen — nicht degeneriert, was mit dem bei der Besprechung der Energiediagramme Gesagten übereinstimmt.

Verallgemeinernd können wir daher als symmetrische MO Φ_k alle jene betrachten, die mit positiven k-Werten, als asymmetrische aber alle jene, die mit negativen k-Werten indiziert sind.

7. Knotenflächen der MO Φ_k

Alle π-MO Φ_k haben die Molekülebene zur Knotenebene, da diese ja die Knotenebene der linear kombinierten p_π-AO ist. Darüber hinaus treten bei fast allen MO Φ_k weitere, die Molekülebene senkrecht durchschneidende Knotenflächen auf. Ihre Zahl und Lage kann dadurch gefunden werden, daß man die Stellen aufsucht, an denen $c_{ik} = 0$ wird. Etwa auftretende Bruchzahlen für i sind als entsprechende Zwischenlagen zwischen i und $i+1$ zu interpretieren.

Nach den Gln. (50) und (55) kann $c_{ik} = 0$ nur bei Erfüllung der folgenden Bedingungen erreicht werden:

$$\text{symmetrisches MO } \Phi_k \quad \ldots \quad \frac{2\,(i-1)\,|k|\,\pi}{a} = \lambda\,\pi \tag{56}$$

$$\text{asymmetrisches MO } \Phi_k \quad \ldots \quad \frac{2\,(i-1)\,|k|\,\pi}{a} = (2\,\lambda + 1)\,\frac{\pi}{2} \tag{57}$$

$$(\lambda = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots).$$

Weil i in den Grenzen $0 < i \leq a$ liegt, durchläuft der Winkel $2\,(i-1)\,|\,k\,|\,\pi/a$ bei kontinuierlich ansteigendem i den durch die Gln. (56) und (57) geforderten Wert $2|\,k\,|$-mal. Da eine auf die Molekülebene senkrecht stehende Knotenfläche den Ring zweimal schneidet, folgen für die MO Φ_k

neben der Molekülebene noch k weitere Knotenflächen. Dies trifft, wie man sich an Hand von Gln. (50 a und b) überzeugen kann, auch für $k = 0$ und $k = a/2$ zu.

Wir haben also bei der Indizierung der MO Φ_k und ihrer Energieeigenwerte E_k die Laufzahl k so gewählt, daß ihr absoluter Betrag die Anzahl der außer der Molekülebene auftretenden Knotenflächen angibt und ihr Vorzeichen die MO als symmetrisch (+) bzw. asymmetrisch (−) in bezug auf eine durch die C-Atome 1 und $a/2+1$ gehende Symmetrieebene klassifiziert.

Die Gln. (56) und (57) gestatten, Aussagen über die Lage der Knotenflächen zu machen. Im Falle asymmetrischer MO Φ_k folgt aus (57)

$$i_\lambda = \lambda \frac{a}{2|k|} + 1. \tag{58}$$

Für $\lambda = 0$ ergibt sich somit die Nummer des C-Atoms, durch das die erste Knotenfläche geht,

$$i_0 = 1.$$

Dieser Wert von i_0 ist für asymmetrische MO Φ_k typisch. Die ihr benachbarte Knotenfläche folgt im Abstand $\delta_i = i_{\lambda+1} - i_\lambda$, für den sich durch Eintragen der Gl. (58) ergibt

$$\delta_i = \frac{a}{2|k|}. \tag{59}$$

Da dem kontinuierlichen Durchlauf von i durch den Bereich $0 < i \leqq a$ ein Winkel von 2π entspricht, korrespondiert mit δ_i der Winkel $a\pi/k$. Diesen Winkel schließen zwei benachbarte Knotenflächen miteinander ein.

Im Falle symmetrischer MO Φ_k folgt aus Gl. (56) analog

$$i_\lambda = (2\lambda + 1) \frac{a}{4|k|} + 1 \tag{60}$$

woraus für $\lambda = 0$

$$i_0 = \frac{a}{2|k|} + 1$$

folgt. Für δ_i erhält man wieder den in Gl. (59) gegebenen Ausdruck. Es ist für symmetrische MO Φ_k typisch, daß $i_0 \neq 1$ ist. Da δ_i bei symmetrischen und asymmetrischen MO den gleichen, von k abhängigen Wert (59) haben, folgt, daß die Knotenflächen der zweifach entarteten MO Φ_k ($k = \pm |k|$) der Form nach gleich, jedoch um den Winkel $\frac{a\pi}{2|k|}$ gegeneinander verdreht sind.

Wir werden im Abschnitt V beim Vergleich der Ergebnisse der LCAO-MO-Methode mit denen der allgemeinen gruppentheoretischen Behandlung von der Zahl und Lage der Knotenflächen der MO Gebrauch machen, um herauszufinden, welche Energieterme in den nach diesen beiden Methoden gewonnenen Energiediagrammen einander entsprechen.

8. Netto-π-Elektronenladung q_j am C-Atom j

Die Netto-π-Elektronenladung q_j des j-ten C-Atoms ist definiert durch

$$q_j = \sum_k n_k c_{jk}^2. \tag{61}$$

Da die in Tab. 1 gegebenen Besetzungszahlen n_k für die beiden Reihen verschieden sind, muß q_j für jede Reihe gesondert berechnet werden.

Reihe A:

$$(q_j)_A = \sum_{-1}^{-(4+n)_k} 2 \cdot \frac{2}{a} \sin^2 \frac{2(j-1)k\pi}{a} + 2 \cdot \frac{1}{a} + \sum_{1}^{4+n_k} 2 \cdot \frac{2}{a} \cos^2 \frac{2(j-1)k\pi}{a}.$$

Der zweite Summand entspricht darin $k = 0$. Da $\sin^2(-\omega) = \sin^2 \omega$, können die Vorzeichen der Summierungsgrenzen der ersten Summe auf + geändert werden. Der erste und dritte Summand kann dann zu

$$\sin^2(j-1)\omega + \cos^2(j-1)\omega = 1$$

zusammengefaßt werden, wodurch man auf kurzem Wege erhält

$$(q_j)_A = 2\frac{9+2n}{a} = 1. \tag{62 A}$$

Reihe B:

Auf analogem Wege erhält man aus

$$(q_j)_B = 1\frac{2}{a} \sin^2 \frac{2(j-1)(-6-n)\pi}{a} + \sum_{-1}^{-5-n_k} 2\frac{2}{a} \sin^2 \frac{2(j-1)k\pi}{a} +$$

$$+ 2\frac{1}{a} + \sum_{1}^{5+n_k} 2\frac{2}{a} \cos^2 \frac{2(j-1)k\pi}{a} + 1\frac{2}{a} \cos^2 \frac{2(j-1)(6+n)\pi}{a}$$

die Netto-Elektronenladung

$$(q_j)_B = 2\frac{12+2n}{a} = 1. \tag{62 B}$$

Die Netto-π-Elektronenladung beträgt daher für die C-Atome der Ringe der Reihe A und B gleichermaßen

$$q_j = 1. \tag{62}$$

Da sie keine Funktion von j ist, besitzen alle C-Atome eines Ringes C_aH_a die gleiche Nettoladung. Dieses Ergebnis steht mit der *Coulson*-Regel[16] für

[16] *C. A. Coulson* und *G. S. Rushbrooke*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **36**, 193 (1940).

die Elektronendichteverteilung im Grundzustand alternierender, unsubstituierter Kohlenwasserstoffe im Einklang.

9. π-Bindungsordnung ${}_{\pi}p_{ij}$ zwischen benachbarten C-Atomen i und j

Die π-Bindungsordnung ${}_{\pi}p_{ij}$ ist definiert durch

$$ {}_{\pi}p_{ij} = \sum_{k} n_k \, c_{ik} \, c_{jk}. \tag{63} $$

Wegen der unterschiedlichen Besetzungszahlen muß sie für die Reihe A und B gesondert berechnet werden. Da definitionsgemäß i und j Nummern benachbarter Atome sind, besteht die Beziehung $j = i + 1$. Für den Fall, daß $i = a$ ist, ist $j = 1$.

Reihe A:

In Anwendung der Besetzungszahlen der Tab. 1 und der Ausdrücke (50) und (55) erhält man aus (63) den Ansatz

$$ ({}_{\pi}p_{ij})_{\mathrm{A}} = \sum_{k=1}^{-4-n} 2\,\frac{2}{a} \sin\frac{2\,(i-1)\,k\,\pi}{a} \sin\frac{2\,i\,k\,\pi}{a} + 2\,\frac{1}{a} + \sum_{k=1}^{4+n} 2\,\frac{2}{a} \cos\frac{2\,(i-1)\,k\,\pi}{a} \cos\frac{2\,i\,k\,\pi}{a}. \tag{64 A} $$

Da $\sin(-\lambda)\cdot\sin(-\mu) = \sin\lambda\cdot\sin\mu$ ist, kann das Vorzeichen der Summierungsgrenzen der ersten Summe in (64 A) zu $+$ geändert werden, worauf sich die beiden Summen in (64 A) zusammenfassen lassen zu

$$ \ldots = \frac{2}{a} + \frac{4}{a} \cdot \sum_{k=1}^{4+n} \cos 2k\,\frac{\pi}{a}. $$

Bei Anwendung der Formel (I, 1) des Anhanges I und entsprechende Umformungen erhält man schließlich

$$ ({}_{\pi}p_{ij})_{\mathrm{A}} = \frac{2}{a} \cdot \operatorname{cosec}\frac{\pi}{a}. \tag{65 A} $$

Reihe B:

In analoger Weise erhält man für die Reihe B aus dem Ansatz

$$ ({}_{\pi}p_{ij})_{\mathrm{B}} = 1 \cdot \frac{2}{a} \sin\frac{2\,(i-1)\,(-6-n)\,\pi}{a} \sin\frac{2\,i\,(-6-n)\,\pi}{a} + \sum_{k=1}^{-5-n} 2 \cdot \frac{2}{a} \sin\frac{2\,(i-1)\,k\,\pi}{a} \sin\frac{2\,i\,k\,\pi}{a} + 2 \cdot \frac{1}{a} + $$

$$+\sum_{1}^{5+n}{}_{k} 2 \cdot \frac{2}{a} \cos\frac{2(i-1)k\pi}{a} \cos\frac{2ik\pi}{a} +$$

$$+ 1 \cdot \frac{2}{a} \cos\frac{2(i-1)(6+n)\pi}{a} \cos\frac{2i(6+n)\pi}{a} \qquad (64\,\mathrm{B})$$

nach ähnlichen Umformungen und Zusammenfassungen wie oben als Ergebnis

$$({}_{\pi}p_{ij})_{\mathrm{B}} = \frac{2}{a} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a}. \qquad (65\,\mathrm{B})$$

Wie die Gln. (65 A und B) zeigen, ist die π-Bindungsordnung keine Funktion der Atomnummer. Das bedeutet, daß innerhalb eines Ringes alle C—C-Bindungen die gleiche π-Bindungsordnung haben.

Die Gesamt-Bindungsordnung p_{ij} setzt sich aus den von den σ-Elektronen und den π-Elektronen gelieferten Beiträgen zusammen. Üblicherweise[10] rechnet man für den Beitrag der σ-Elektronen ${}_{\sigma}p_{ij} = 1$, wodurch für die Gesamtbindungsordnung p_{ij} folgt

$$p_{ij} = 1 + {}_{\pi}p_{ij}. \qquad (66)$$

10. Freie Valenz F_j des j-ten C-Atoms

Die freie Valenz F_j des j-ten C-Atoms ist durch

$$F_j = 3 + \sqrt{3} - \sum_i p_{ij} \qquad (67)$$

definiert[10]. Da jedes C-Atom in den Ringen der Reihe A und B drei σ-Bindungen, zwei zu den benachbarten C-Atomen und eine zu dem H-Atom, mit dem es eine CH-Gruppe bildet, eingeht, folgt in Anbetracht von Gl. (66).

$$F_j = \sqrt{3} - \sum_i {}_{\pi}p_{ij}. \qquad (68)$$

Bei Berücksichtigung der Gln. (65 A und B) ergeben sich daraus für die freie Valenz

Reihe A:

$$(F_j)_{\mathrm{A}} = \sqrt{3} - \frac{4}{a} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{a}. \qquad (69\,\mathrm{A})$$

Reihe B:

$$(F_j)_{\mathrm{B}} = \sqrt{3} - \frac{4}{a} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a}. \qquad (69\,\mathrm{B})$$

Da die Bindungsordnungen keine Funktionen der Lage der Bindung innerhalb des Ringes sind, folgt auch für die freien Valenzen der C-Atome eines Ringes, daß sie untereinander gleich sind.

11. Atom-Lokalisierungs-Energien E_L

Die Atomlokalisierungsenergie E_L ist die Energiedifferenz zwischen dem mesomeren Grundzustand des Moleküls und einem fiktiven anderen Zustand desselben Moleküls, der dadurch gekennzeichnet ist, daß in ihm ein π-Elektron an einem bestimmten Atom lokalisiert ist, während sich die übrigen π-Elektronen mesomer über den Rest des Moleküls verteilen. Da der Rest des Moleküls, unabhängig davon, an welchem C-Atom das π-Elektron lokalisiert wird, stets eine radikalische, durchlaufend konjugierte Kette $C_{a-1}H_{a-1}$ etwa vom Typ des Allylradikals ist, wird auch die Lokalisierungsenergie E_L von der Wahl des Atoms, an dem das π-Elektron lokalisiert wird, unabhängig sein.

Die Gesamt-π-Elektronenenergie des fiktiven Zustandes setzt sich aus der Energie des lokalisierten π-Elektrons $(E_k)_{\text{Atom}} = \alpha$ und der Gesamt-π-Elektronenenergie der Restkette $(E_k)_{\text{Kette}}$ zusammen. Die von *C. A. Coulson*[17] und *W. E. Moffitt* und *C. A. Coulson*[18] für lineare Polyenradikale $C_{2n-1}H_{2n-3}$ gegebenen Daten lassen sich hier verwenden und man erhält für

$$(E_\pi)_{\text{Kette}} = (a-1)\,\alpha + 2\,\beta\left(-1 + \operatorname{ctg}\frac{\pi}{2a}\right).$$

Für die Lokalisierungsenergie E_L ergibt sich somit

$$\begin{aligned} E_L &= (E_\pi)_{\text{Ring}} - (E_\pi)_{\text{Atom}} - (E_\pi)_{\text{Kette}} = \\ &= (E_\pi)_{\text{Ring}} - a\,\alpha + 2\,\beta\left(1 - \operatorname{ctg}\frac{\pi}{2a}\right). \end{aligned} \tag{70}$$

Trägt man die Gl. (18 A bzw. B) als allgemeine Ausdrücke für $(E_k)_{\text{Ring}}$ in Gl. (70) ein, so erhält man nach einigen goniometrischen Umformungen für die Lokalisierungsenergien E_L.

Reihe A:

$$(E_L)_A = 2\,\beta \cdot \left(1 + \operatorname{tg}\frac{\pi}{2a}\right). \tag{71 A}$$

Reihe B:

$$(E_L)_B = 2\,\beta \cdot \left(1 - \operatorname{tg}\frac{\pi}{2a}\right). \tag{71 B}$$

[17] *C. A. Coulson*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 164**, 383 (1938).
[18] *W. E. Moffitt* und *C. A. Coulson*, Trans. Faraday Soc. **44**, 81 (1948).

12. Zusammenfassung der Ergebnisse der allgemeinen Behandlung der Ringe C_aH_a nach der *Hückel*schen LCAO-MO-Theorie

In der Tab. 2 sind die allgemeinen Ausdrücke der oben berechneten Größen übersichtlich zusammengestellt. Wie die Durchsicht der Tabelle zeigt, sind alle Größen mit Ausnahme der c_{ik} keine Funktionen der Atom-

Tabelle 2. Allgemeine Ausdrücke der nach der LCAO-MO-Theorie berechneten Größen

Größe	Reihe A	Reihe B	Formel
a	$18 + 4n$	$24 + 4n$	1
x_k	$-2\cos\frac{2k\pi}{a}$		13
E_k	$\alpha + 2\beta\cos\frac{2k\pi}{a}$		14
E_π	$a\alpha + 4\beta\,\mathrm{cosec}\,(\pi/a)$	$a\alpha + 4\beta\,\mathrm{ctg}\,(\pi/a)$	18
ε_π	$\alpha + \frac{4}{a}\beta\,\mathrm{cosec}\,\frac{\pi}{a}$	$\alpha + \frac{4}{a}\beta\,\mathrm{ctg}\,\frac{\pi}{a}$	20
E_D	$\left(-a + 4\,\mathrm{cosec}\,\frac{\pi}{a}\right)\beta$	$\left(-a + 4\,\mathrm{ctg}\,\frac{\pi}{a}\right)\beta$	22
ε_D	$\left(-1 + \frac{4}{a}\,\mathrm{cosec}\,\frac{\pi}{a}\right)\beta$	$\left(-1 + \frac{4}{a}\,\mathrm{ctg}\,\frac{\pi}{a}\right)\beta$	23
$\delta E_{k\to l}$	$-4\beta\sin\frac{(\lvert l\rvert + \lvert k\rvert)\pi}{a}\sin\frac{(\lvert l\rvert - \lvert k\rvert)\pi}{a}$		25
δE_1	$-4\beta\sin(\pi/a)$	$-2\beta\sin(2\pi/a)$	26
c_{ik}	$-\frac{a}{2} < k < 0$: $\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2(i-1)k\pi}{a}$		55
	$0 < k < \frac{a}{2}$: $\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\frac{2(i-1)k\pi}{a}$		50
	$k = 0$: $\sqrt{\frac{1}{a}}$		50 a
	$k = \frac{a}{2}$: $(-1)^{i-1}\sqrt{\frac{1}{a}}$		50 b
q_j	1		62
πp_{ij}	$\frac{2}{a}\,\mathrm{cosec}\,\frac{\pi}{a}$	$\frac{2}{a}\,\mathrm{ctg}\,\frac{\pi}{a}$	65
F_j	$\sqrt{3} - \frac{4}{a}\,\mathrm{cosec}\,\frac{\pi}{a}$	$\sqrt{3} - \frac{4}{a}\,\mathrm{ctg}\,\frac{\pi}{a}$	69
E_L	$2\beta\left(1 + \mathrm{tg}\,\frac{\pi}{2a}\right)$	$2\beta\left(1 - \mathrm{tg}\,\frac{\pi}{2a}\right)$	71

nummern. Das bedeutet, daß alle CH-Gruppen eines Ringes gleichwertig sind, die räumliche Anordnung der CH-Gruppen, die bei Isomeren verschieden ist, also nicht berücksichtigt wird. Auch in den Ausdrücken für c_{ik} tritt die Atomnummer i nur mit formaler Bedeutung auf; sie gibt nur eine relative Entfernung zur Symmetrieebene der MO an, die aber ihrerseits frei gewählt werden kann. Läßt man die Symmetrieebene der MO nacheinander durch die einzelnen C-Atome des Ringes gehen und beginnt man die Bezifferung der C-Atome stets bei dem C-Atom, das in der Symmetrieebene liegt, so erhalten im Laufe dieser Prozedur alle C-Atome alle zwischen 1 und a liegenden Nummern. Damit zeigt sich, daß auch in den Ausdrücken für die c_{ik} alle CH-Gruppen eines Ringes als gleichwertig angesehen werden.

II. Grenzwertbetrachtungen für den unendlich großen Ring $C_\infty H_\infty$ nach der LCAO-MO-Theorie

Für einen unendlich großen, aus unendlich vielen CH-Gruppen aufgebauten Ring $C_\infty H_\infty$ wird n in Gl. (1) $n \to \infty$. Da gegenüber $n = \infty$ die Grundzahlen 18 bzw. 24 in Gl. (1) zu vernachlässigen sind, ist zu erwarten, daß die für die beiden Reihen errechneten Größen in einem gemeinsamen Grenzwert für $a \to \infty$ einmünden. Das heißt, die Eigenschaften der Ringe der Reihe A und B nähern sich mit steigendem a asymptotisch den Eigenschaften von $C_\infty H_\infty$.

Die Säkulardeterminante (8) wird für $a \to \infty$ unendlich groß, behält aber ihren Charakter als Circulante. Wegen der Beziehung ihres Eigenwertes x_k zur Einheitswurzel, realisiert x_k in diesem Grenzfall alle Werte zwischen -2 und $+2$ je zweimal, nimmt aber den Wert -2 und $+2$ nur je einmal an. Dementsprechend bilden die Energieeigenwerte E_k zweifach degenerierte Energiebänder zwischen den beiden (nicht degenerierten) Energieniveaus $\alpha + 2\beta$ und $\alpha - 2\beta$. Diese Energiebänder sind im Grundzustand zur Hälfte mit π-Elektronen besetzt. Sie sind echte *Brioullin*sche Zonen. Der damit zum Ausdruck kommende Anschluß an die Festkörperphysik folgt aus der Betrachtung des Ringes $C_\infty H_\infty$ als unendliches, in sich geschlossenes, lineares Kristallgitter unmittelbar.

Die Gesamt-π-Elektronenenergie E_π und die Gesamt-Delokalisierungsenergie E_D zeigen für den unendlich großen Ring keine endlichen Grenzwerte; sie werden unendlich groß. Für die durchschnittliche π-Elektronenenergie ε_π und für die durchschnittliche Delokalisierungsenergie je CH-Gruppe ε_D lassen sich jedoch die Grenzwerte

$$(\varepsilon_\pi)_{a\to\infty} = \alpha + \frac{4}{\pi}\beta = \alpha + 1{,}273\,240\,\beta \qquad (72)$$

$$(\varepsilon_D)_{a\to\infty} = \frac{4-\pi}{\pi}\beta = 0{,}273\,240\,\beta \tag{73}$$

aus den Gln. (20) und (23) errechnen. Dabei versteht sich, daß die Grenzwerte sowohl aus den für die Reihe A als auch aus den für die Reihe B aufgestellten Formeln folgen, worauf nicht mehr hingewiesen werden wird.

Für die UV-Anregungsenergien $\delta E_{k\to l}$ läßt sich kein fester Grenzwert errechnen. Rein formal hat dies darin seinen Grund, daß die über den unendlich vielen, zweifach besetzten π-Elektronenniveaus befindlichen unbesetzten Niveaus der Bänder nicht mehr abzählbar sind; d. h. wir können l in Gl. (25) keinen bestimmten Wert geben, denn in allen Fällen muß $l = \infty$ sein. Die maximale UV-Anregungsenergie $\delta E_{\max}$ ergibt sich aus der Betrachtung des Extremfalles, daß $k = 0$ und $l = a\,2$ sei. Unter diesen Umständen folgt nämlich aus Abb. 1

$$\delta E_{\max} = -4\beta. \tag{74}$$

Die minimale UV-Anregungsenergie ergibt sich als Grenzwert von δE_1 aus Gl. (26) zu

$$\delta E_{\min} = (\delta E_1)_{a\to\infty} = 0. \tag{75}$$

Für jede zwischen diesen Grenzen liegende Energiedifferenz müßten entsprechende Elektronenübergänge mit der ihnen zugehörigen Wahrscheinlichkeit realisierbar sein. Das UV-Spektrum von $C_\infty H_\infty$ müßte daher ein Kontinuum von der Bandbreite $4\,\beta$ zeigen, dem vom ersten Ionisierungspotential an ein zweites Kontinuum folgt.

Aus den Gln. (50) und (55) folgen als Grenzwerte der Koeffizienten der Linearkombination

$$c_{ik} = 0. \tag{76}$$

Dieser Grenzwert ist auch aus der Normalisierungsbedingung (28) ableitbar: diese ist nur bei Bestehen der Beziehung (76) erfüllt. Da c_{ik}^2 ein Maß für die Lokalisierung des k-ten π-Elektrons am i-ten C-Atom darstellt, drückt Gl. (76) die *vollständige Delokalisierung* der π-Elektronen im $C_\infty H_\infty$ aus.

Bei der Diskussion der Gl. (55) hatten wir ein für $k = 0$ aus Gl. (55) folgendes $c_{ik} = 0$ dahingehend interpretiert, daß unter diesen Umständen kein MO Φ_k gebildet werden kann, während wir oben aus (76) die vollständige Delokalisierung der π-Elektronen folgern. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich wie folgt: Im Falle eines Ringes endlicher Größe, das ist der Fall der Gl. (55), wird bei der Normalisierung nach Gl. (28) eben nur über eine endliche Anzahl von i summiert. Sind alle zu summierenden c_{ik} gleich Null, dann ist auch das Ergebnis ihrer endlichen Summierung $a \cdot 0 = 0$. Bei Ringen unendlicher Größe ist im Gegensatz hierzu die Summierung über unendlich viele i auszuführen. Die Summe kann nur dann endlich sein, wenn entweder

a) alle Summanden gleich Null sind, dies trifft im Falle von Gl. (76) zu, oder b) nur eine endliche Anzahl von Summanden von Null verschieden, die anderen aber alle Null sind. Wie diese Überlegungen zeigen, bestehen die unterschiedlichen Interpretationen der Gln. (76) und (55) zu Recht.

Da die Netto-π-Elektronenladung q_j — wie Gl. (62) zeigt — von der Ringgröße a unabhängig ist, läßt sich für sie kein Grenzwert bestimmen, d. h. sie beträgt im $C_\infty H_\infty$ wie in allen anderen Ringen 1 Elementarladung.

Die π-Bindungsordnung ${}_\pi p_{ij}$ zwischen den benachbarten C-Atomen i und j erreicht im unendlich großen Ring den Grenzwert von

$$ {}_\pi p_{ij} = \frac{2}{\pi} = 0{,}636\,620 \tag{77} $$

und dementsprechend die freie Valenz F_j den von

$$ F_j = \sqrt{3} - \frac{4}{\pi} = 0{,}458\,811 \tag{78} $$

Aus Gl. (17) folgt schließlich der Grenzwert der Atomlokalisierungsenergie E_L zu

$$ E_L = 2\,\beta. \tag{79} $$

Im allgemeinen streben die Zahlenwerte der berechneten Größen der Reihe A von der einen Seite her, die der anderen Reihe B von der anderen Seite her den oben angegebenen Grenzwerten zu. Lediglich die ersten UV-Anregungsenergien δE_1 beider Reihen nähern sich dem Grenzwert 0 von der gleichen Seite her. Die Unterschiede zwischen dem Charakter der Ringe der Reihe A und dem der Ringe der Reihe B werden sich daher bei den Anfangsgliedern der beiden Reihen stark ausprägen, mit steigendem a aber immer mehr und mehr ausgleichen.

III. Zahlenwerte der berechneten Größen der je ersten 25 Ringe der Reihe A und der Reihe B

Aus den in der Tab. 2 zusammengestellten allgemeinen Formeln wurden für die je ersten 25 Ringe der beiden Reihen die entsprechenden Größen numerisch berechnet. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe einer 8stelligen logarithmischen Tafel der trigonometrischen Funktionen[19], die die Argumente in Sekundenschritten variierte. Bruchteile einer Winkelsekunde wurden durch lineare Interpolation berücksichtigt. Wie eine Fehlerbetrachtung gezeigt hat, ist die lineare Interpolation in dem vorliegenden Bereich gerade noch tragbar, dürfte für höhere Glieder aber bereits zu ungenau sein. Die lineare Interpolation zwischen Funktionswerten, deren Argumente in 10″-Intervallen fortschreiten, liefert bereits ab etwa $C_{30}H_{30}$ stark streuendes Zahlenmaterial.

[19] *Rauschinger-Peters*, Logarithm.-trigonom. Tafeln, Leipzig **1911**.

In der Tab. 3 sind die Daten der Ringe der Reihe A und in Tab. 4 die der Ringe der Reihe B gesammelt. Beide Tabellen enthalten in der letzten Zeile die oben errechneten Grenzwerte. Von den in der Tab. 2 angeführten Größen werden nur die durchschnittlichen Delokalisierungsenergien ε_D, die ersten UV-Anregungsenergien δE_1, die π-Bindungsordnungen ${}_\pi p_{ij}$, die freien Valenzen F_j und die Atomlokalisierungsenergien E_L tabelliert. Die durchschnittliche Energie je π-Elektron ε_π kann nach

$$\varepsilon_\pi = \alpha + (1 + \varepsilon_D)\,\beta \tag{80 a}$$

die Gesamt-π-Elektronen- und -Delokalisierungsenergien E_k bzw. E_D können bei Bedarf nach

$$E_\pi = a \cdot \varepsilon_\pi \tag{80 b}$$

$$E_D = a \cdot \varepsilon_D \tag{80 c}$$

leicht selbst errechnet werden.

Das in den Tab. 3 und 4 vorgelegte Zahlenmaterial wird im letzten Abschnitt dieser Arbeit diskutiert werden.

Tabelle 3. Berechnete Daten der Ringe der Reihe A ($a = 18 + 4\,n$)

a	ε_D [β]	${}^1E_1$ [β]	${}_\pi p_{ij}$	F_j	E_L [β]
6	0,333 33	2,000 00	0,666 66	0,398 72	3,154 70
18	0,279 74	0,694 60	0,639 87	0,452 31	2,352 66
22	0,277 60	0,569 28	0,638 80	0,454 45	2,287 56
26	0,276 34	0,482 16	0,638 17	0,455 71	2,242 84
30	0,275 60	0,418 12	0,637 80	0,456 45	2,210 20
34	0,275 06	0,369 08	0,637 53	0,456 99	2,185 32
38	0,274 72	0,330 32	0,637 36	0,457 33	2,165 73
42	0,274 40	0,298 92	0,637 20	0,457 65	2,149 89
46	0,274 22	0,292 48	0,637 11	0,457 83	2,136 91
50	0,274 08	0,251 16	0,637 04	0,457 97	2,125 82
54	0,273 98	0,232 56	0,636 99	0,458 07	2,116 48
58	0,273 86	0,216 56	0,636 93	0,458 19	2,108 44
62	0,273 80	0,202 60	0,636 90	0,458 25	2,101 44
66	0,273 74	0,190 32	0,636 87	0,458 31	2,095 28
70	0,273 66	0,179 44	0,636 84	0,458 39	2,089 83
74	0,273 62	0,169 76	0,636 81	0,458 43	2,084 96
78	0,273 58	0,161 08	0,636 79	0,458 47	2,080 60
82	0,273 54	0,153 20	0,636 77	0,458 51	2,076 66
86	0,273 52	0,146 08	0,636 76	0,458 53	2,073 11
90	0,273 50	0,139 60	0,636 75	0,458 55	2,069 84
94	0,273 48	0,133 68	0,636 74	0,458 57	2,066 88
98	0,273 46	0,128 20	0,636 73	0,458 59	2,064 14
102	0,273 45	0,123 16	0,636 73	0,458 60	2,061 63
106	0,273 44	0,115 84	0,636 72	0,458 61	2,059 31
110	0,273 44	0,114 24	0,636 72	0,458 62	2,057 12
∞	0,273 24	0,000 00	0,636 62	0,458 81	2,000 00

Tabelle 4. Berechnete Daten der Ringe der Reihe B ($a = 24 + 4n$)

a	ε_D [β]	δE_1 [β]	$_\pi p_{ij}$	F_j	E_L [β]
24	0,265 96	0,517 64	0,632 98	0,466 09	1,736 70
28	0,267 90	0,445 04	0,633 95	0,464 15	1,774 65
32	0,269 14	0,390 18	0,634 57	0,462 91	1,803 02
36	0,270 00	0,347 30	0,635 00	0,462 05	1,825 02
40	0,270 62	0,312 87	0,635 31	0,461 43	1,842 60
44	0,271 08	0,283 98	0,635 54	0,460 97	1,856 95
48	0,271 42	0,261 05	0,635 71	0,460 63	1,868 90
52	0,271 68	0,241 07	0,635 84	0,460 37	1,879 00
56	0,271 90	0,223 93	0,635 95	0,460 15	1,887 67
60	0,272 08	0,209 06	0,636 04	0,459 97	1,895 18
64	0,272 22	0,196 03	0,636 11	0,459 83	1,901 73
68	0,272 34	0,184 54	0,636 17	0,459 71	1,907 53
72	0,272 44	0,174 31	0,636 22	0,459 61	1,912 68
76	0,272 53	0,165 16	0,636 26	0,459 53	1,917 28
80	0,272 60	0,156 92	0,636 29	0,459 47	1,921 42
84	0,272 66	0,149 46	0,636 33	0,459 40	1,925 16
88	0,272 70	0,142 68	0,636 35	0,459 35	1,928 56
92	0,272 74	0,136 48	0,636 37	0,459 31	1,931 67
96	0,272 78	0,130 81	0,636 39	0,459 27	1,934 53
100	0,272 82	0,125 58	0,636 41	0,459 23	1,937 14
104	0,272 86	0,118 01	0,636 43	0,459 19	1,939 55
108	0,272 88	0,116 29	0,636 44	0,459 17	1,941 80
112	0,272 90	0,112 14	0,636 45	0,459 15	1,943 88
116	0,272 92	0,108 28	0,636 46	0,459 13	1,945 82
120	0,272 94	0,104 67	0,636 47	0,459 11	1,947 62
∞	0,273 24	0,000 00	0,636 62	0,458 81	2,000 00

IV. Allgemeine gruppentheoretische Betrachtung der Ringe C_nH_n

1. Symmetrieelemente und Symmetriegruppen

Beschränken wir wieder unsere Betrachtungen nur auf jene durchlaufend konjugierten Monocyclen, die eben gebaut sein können*, so ist leicht einzusehen, daß sie alle die Molekülebene als Symmetrieebene zu eigen haben. In ihr liegen alle C- und H-Atome des Ringes, die σ-Elektronen sind symmetrisch zu ihr angordnet und sie fällt mit der Hauptknotenfläche der π-Elektronen zusammen. Treten zu dieser Symmetrieebene die in den meisten unten angeführten Symmetriegruppen als σ_h, in einigen aber als σ_v zu bezeichnen ist, weitere Symmetrieelemente hinzu, bauen sich die verschiedenen, weiter unten angeführten Symmetriegruppen auf. Bevor aber auf diese eingegangen werden kann, muß untersucht werden, welche weitere Symmetrieelemente überhaupt in Frage kommen. Es läßt sich

* Strukturen mit kleinen Abweichungen von der Ebene, die wegen der vorhandenen *cis*-gestellten Bindung zu erwarten sind[2], werden hiermit zu streng ebenen Strukturen idealisiert.

leicht übersehen, daß sich die möglichen, zusätzlichen Symmetrieelemente in zwei Gruppen zusammenfassen lassen, u. zw. in solche, die in der Molekülebene liegen, und solche, die auf diese senkrecht stehen. Anders gelagerte Symmetrieelemente verbietet die flache, fladenartige Gestalt der Ringe.

a) *Zusätzliche, in der Molekülebene liegende Symmetrieelemente:* Als solche kommen nur ein Symmetriezentrum (I) und 2-zählige Drehachsen (C_2) in Betracht. Höherzählige Dreh- und Schraubenachsen verbietet wieder die fladenartige Gestalt der Ringe.

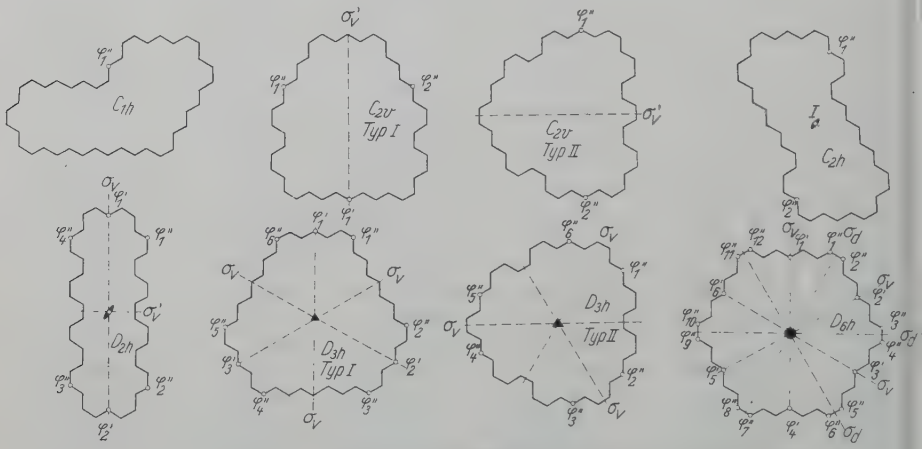


Abb. 2. Isomere des $C_{42}H_{42}$ in den möglichen Symmetriegruppen und Typen

b) *Zusätzliche, zur Molekülebene senkrecht stehende Symmetrieelemente:* In dieser Gruppe kommen vor allem 2-, 3- oder 6-zählige Dreh- oder/und Schraubenachsen in Frage, die bei Vorhandensein eines Symmetriezentrums die Molekülebene in diesem durchsetzen. 4-, 5-, 7- und höherzählige Dreh- und Schraubenachsen sind wegen der (idealisierten) Valenzwinkel von 120° nicht möglich*. Die genannten Symmetrieachsen können einzeln als Hauptachse oder in den entsprechenden Kombinationen vorkommen, wobei sie im letzteren Falle räumlich ineinander fallen müssen. Außer

* Die C-Atome der durchlaufenden konjugierten Ringe besetzen die Eckpunkte eines Bienenwabenmusters, in dem keine Figur mit 4-, 5-, 7- oder höherzähliger Symmetrie konstruiert werden kann und in dem auch 12-zählige Schraubenachsen grundsätzlich unmöglich sind.

Die Fixierung der C-Atome in den Eckpunkten eines Bienenwabenmusters enthält neben der Idealisierung des Valenzwinkels zu streng 120° auch die Idealisierung der C—C-Bindungslängen, indem diese dadurch als untereinander gleich lang angenommen werden. Wie *Y. Ookoshima* (J. Phys. Soc. Japan **12**, 1238 und 1246 [1957]) und *H. C. Longuet-Higgins* und *L. Salem* (Proc. Roy. Soc. [London] **A 251**, 172 [1959] und **A 255**, 435 [1960]) gezeigt haben, wechseln jedoch auch in längeren konjugierten Systemen kürzere und längere C—C-Abstände miteinander ab.

diesen Symmetrieachsen können ferner noch zur Molekülebene senkrecht stehende Symmetrieebenen, die je nach Symmetriegruppe als σ_v, σ_v' bzw. σ_d zu bezeichnen sind, auftreten.

Durch entsprechende Kombination lassen sich aus diesen Symmetrieelementen die für durchlaufend konjugierte, eben gebaute Monocyclen möglichen Symmetriegruppen $\mathbf{C_{1h}}$, $\mathbf{C_{2v}}$, $\mathbf{C_{2h}}$, $\mathbf{D_{2h}}$, $\mathbf{D_{3h}}$ und $\mathbf{D_{6h}}$ aufbauen. In Abb. 2 sind einige geometrische Isomere von $C_{42}H_{42}$ schematisch dargestellt, die die für diese 6 Symmetriegruppen typischen Formen zeigen. Bei den Symmetriegruppen $\mathbf{C_{2v}}$ und $\mathbf{D_{3h}}$ sind je zwei Typen zu unterscheiden, je nachdem, ob die in der Molekülebene liegende C_2 und die in ihr die Molekülebene schneidende Symmetrieebene je zwei Atome oder zwei Bindungen kreuzen. In den Gruppen $\mathbf{C_{1h}}$ und $\mathbf{C_{2h}}$ ist eine derartige Typenbildung mangels geeigneter Symmetrieelemente unmöglich, während sie in den Gruppen $\mathbf{D_{2h}}$ und $\mathbf{D_{6h}}$ durch den Umstand ausgeschlossen wird, daß in diesen die eine Hälfte der in Frage kommenden Symmetrieelemente je zwei Atome, die andere Hälfte je zwei Bindungen kreuzt.

2. Konzept und Ergebnisse einer allgemeinen gruppentheoretischen Betrachtung der Ringe C_aH_a

Die allgemeine, auf keine speziellen Werte von a abzielende gruppentheoretische Betrachtung der durchlaufend konjugierten, eben gebauten Monocyclen C_aH_a erfordert, vorerst den Charakter der MO Φ_k in bezug auf die Symmetrieoperatoren der Gruppe zu ermitteln und hierauf festzustellen, wieviele MO Φ_k welchen irreduzierbaren Repräsentationen angehören. Dies ist an Hand von Charaktertafeln der Gruppen[20, 21] rasch und einfach durchzuführen, wenn man berücksichtigt, daß der Charakter von Φ_k in bezug auf die möglichen Symmetrieoperationen wie folgt ist:

Symmetrieoperation	Charakter von Φ_k in bezug auf diese
1. Identitätsoperation	a
2. Spiegelung an der Molekülebene	$-a$
3. Spiegelung an einer zur Molekülebene senkrecht stehenden, 2 Atome des Ringes kreuzenden Symmetrieebene	2
4. Drehung um eine 2 Atome des Ringes kreuzende 2-zählige Drehachse	-2
5. Alle anderen Symmetrieoperationen	0

[20] *H. Margenau* und *G. M. Murphy*, Mathemat. of Phys. and Chem. 14. Aufl. New York **1953**, Kapitel 15; *H. Eyring, J. Walter* und *G. E. Kimball*, Quantum Chemistry, 5. Aufl., New York **1949**, Anhang VII; u. a. m.

[21] *J. C. D. Brand* und *J. C. Speakman*, Molekular Structure, London **1960**, Anhang I.

Da der Charakter von Φ_k der Summe der Charaktere der irreduzierbaren Repräsentationen gleich ist, denen die einzelnen MO Φ_k angehören, läßt sich in bekannter Weise[20] aus dem Charakter von Φ_k auf diese und auf die Zahl z_i zurückschließen, die angibt, wie oft Φ_k der i-ten irreduzierbaren Repräsentation angehört. Die Ergebnisse dieser Betrachtungsweise sind in Tab. 5 zusammengestellt, in der nur jene Repräsentationen angeführt sind, denen auch MO angehören. Da jedem MO Φ_k ein Energiewert E_k entspricht, zählt z_i gleichzeitig die der i-ten Repräsentation angehörenden Energieeigenwerte. Da ferner für den Ring C_aH_a insgesamt a Energiewerte zu erwarten sind, ergibt sich daraus die Kontrollbeziehung

$$\sum_i z_i = a \tag{81}$$

in der die z_E wegen der zweifachen Entartung zweifach anzusetzen sind.

Tabelle 5. Irreduzierbare Repräsentationen der MO Φ_k der Ringe C_aH_a

Symmetriegruppe	Typ	Irreduzb. Repräsent.	allgem.	z_i Reihe A	Reihe B
C_{1h}	—	A''	a	$18 + 4n$	$24 + 4n$
C_{2v}	I	A_2	$a/2 - 1$	$8 + 2n$	$11 + 2n$
		B_2	$a/2 + 1$	$10 + 2n$	$13 + 2n$
	II	A_2	$a/2$	$9 + 2n$	} *
		B_2	$a/2$	$9 + 2n$	
C_{2h}	—	A_u	$a/2$	$9 + 2n$	$12 + 2n$
		B_g	$a/2$	$9 + 2n$	$12 + 2n$
D_{2h}	—	A_{1u}	$a/4 - 1/2$	$4 + n$	} *
		B_{1u}	$a/4 + 1/2$	$5 + n$	
		B_{2g}	$a/4 - 1/2$	$4 + n$	
		B_{3g}	$a/4 + 1/2$	$5 + n$	
D_{3h}**	I	A_1''	$a/6 - 1$	$2 + 2m$	$3 + 2m$
		A_2''	$a/6 + 1$	$4 + 2m$	$5 + 2m$
		E''	$a/3$	$6 + 4m$	$8 + 4m$
	II	A_1''	$a/6$	$3 + 2m$	} *
		A_2''	$a/6$	$3 + 2m$	
		E''	$a/3$	$6 + 4m$	
D_{6h}**	—	A_{1u}	$a/12 - 1/2$	$1 + m$	} *
		A_{2u}	$a/12 + 1/2$	$2 + m$	
		B_{1g}	$a/12 - 1/2$	$1 + m$	
		B_{2g}	$a/12 + 1/2$	$2 + m$	
		E_{1g}	$a/6$	$3 + 2m$	
		E_{2u}	$a/6$	$3 + 2m$	

* Ringe der Reihe B können nicht diesen Gruppen angehören (s. Text).
** In diesen Gruppen muß $n = 3m$ sein ($m = 0, 1, \ldots$ usw.). s. Text.

Wie die Tab. 5 zeigt, können allen jenen Symmetriegruppen, welche Symmetrieebenen enthalten, die Bindungen kreuzen — das sind die Gruppen bzw. Typen: $\mathbf{C_{2v}}$ (Typ II), $\mathbf{D_{2h}}$, $\mathbf{D_{3h}}$ (Typ II) und $\mathbf{D_{6h}}$ —, nur Ringe der Reihe A angehören. Der Grund hierfür ist dieser: Symmetrieebenen, die Bindungen kreuzen, müssen auf diese senkrecht stehen. In einem ebenen Monocyclus kann aber eine auf die Molekülebene senkrecht stehende Symmetrieebene nur zwei zueinander parallele Bindungen kreuzen. Die Verbindungslinie zwischen den Endpunkten dieser beiden Bindungen muß ein gebrochener, gerader Linienzug sein, der im Falle durchlaufend konjugierter Monocyclen stets nur zu unmittelbar benachbarten Punkten in einem Bienenwabenmuster fortschreitet. Im Bienenwabenmuster kann aber ein derartiger Linienzug nur dann geschlossen sein, wenn er (auf der einen Seite der Symmetrieebene) eine ungerade Anzahl von Eckpunkten enthält. Das bedeutet aber, daß auf der einen Seite der Symmetrieebene eine ungerade Anzahl von C-Atomen liegt. Da $a/2$ nur in der Reihe A ungerade, nämlich $a/2 = 9 + 2\,n$ ist, können nur Ringe der Reihe A den o. a. Symmetriegruppen bzw. Typen angehören.

Von den anderen Symmetriegruppen stellt $\mathbf{C_{1h}}$ überhaupt keine Bedingungen an a, während $\mathbf{C_{2v}}$ und $\mathbf{C_{2h}}$ die Geradzahligkeit von a fordern, was gemäß Gl. (1) stets erfüllt ist. Den Symmetriegruppen $\mathbf{D_{3h}}$ und $\mathbf{D_{6h}}$ können wegen der 3- bzw. 6-zähligen Hauptachse schließlich nur solche Ringe angehören, deren a durch 3 teilbar ist, d. h. für die $n = 3\,m$ ($m = 0, 1, 2, \ldots$ usw.) und daher $a = 18 + 12\,m$ (Reihe A) bzw. $a = 24 + 12\,m$ (Reihe B) ist.

3. Die Basen ψ_j der MO Φ_k, die bestimmten irreduzierbaren Repräsentationen angehören

Betrachtet man in einem einer höheren Symmetrie als $\mathbf{C_{1h}}$ entsprechenden MO Φ_k die Koeffizienten c_{ik} der Linearkombination Gl. (2), findet man alle c_{ik} jener AO φ_i, die durch Symmetrieoperationen ineinander übergeführt werden können, dem absoluten Betrage nach gleich oder im Verhältnis 1:2 stehend. Faßt man die durch Symmetrieoperationen ineinander überführbaren AO φ_i zu den LCAO-Funktionen

$$\psi_j = \sum\nolimits_i a_{ji}\,\varphi_i \tag{82}$$

zusammen, in denen a_{ji} die Koeffizienten der Linearkombination (82) sind, erhält man Basisfunktionen für die MO Φ_k, die für die einzelnen irreduzierbaren Repräsentationen charakteristische Gestalt haben.

Der Unterschied zwischen den LCAO-MO Φ_k nach Gl. (2) und den LCAO-Basisfunktionen ψ_j nach Gl. (82) wird durch die Koeffizienten der Linearkombination (c_{ik} dort, a_{ji} hier) und durch die verschiedene Summierung

Tabelle 6. LCAO-Basisfunktionen ψ_j der einzelnen irreduzierbaren Repräsentationen

Symmetriegruppe	Typ	Irreduzierbare Repr.	ψ_j'	ν_i'	ψ_j''	ν_i''
C_{1h}	—	A''	—	0	φ_1''	a
C_{2v}	I	A_2	—	0	$\varphi_1'' - \varphi_2''$	$a/2 - 1$
		B_2	φ_1'	2	$\varphi_1'' + \varphi_2''$	$a/2 - 1$
	II	A_2	—	0	$\varphi_1'' - \varphi_2''$	$a/2$
		B_2	—	0	$\varphi_2'' + \varphi_2''$	$a/2$
C_{2h}	—	A_u	—	0	$\varphi_1'' + \varphi_2''$	$a/2$
		B_g	—	0	$\varphi_1'' - \varphi_2''$	$a/2$
D_{2h}	—	A_{1u}	—	0	$\varphi_1'' - \varphi_2'' + \varphi_3'' - \varphi_4''$	$a/4 - 1/2$
		B_{1u}	$\varphi_1' + \varphi_2'$	1	$\varphi_1'' + \varphi_2'' + \varphi_3'' + \varphi_4''$	$a/4 - 1/2$
		B_{2g}	—	0	$\varphi_1'' - \varphi_2'' - \varphi_3'' + \varphi_4''$	$a/4 - 1/2$
		B_{3g}	$\varphi_1' - \varphi_2'$	1	$\varphi_1'' + \varphi_2'' - \varphi_3'' - \varphi_4''$	$a/4 - 1/2$
D_{3h}	I	A_1''	—	0	$\varphi_1'' - \varphi_2'' + \varphi_3'' - \varphi_4'' + \varphi_5'' - \varphi_6''$	$a/6 - 1$
		A_2''	$\varphi_1' + \varphi_2' + \varphi_3'$	2	$\varphi_1'' + \varphi_2'' + \varphi_3'' + \varphi_4'' + \varphi_5'' + \varphi_6''$	$a/6 - 1$
		E''	$\begin{Bmatrix} 2\varphi_1' - \varphi_2' - \varphi_3' \\ \varphi_2' - 2\varphi_2' + \varphi_3' \end{Bmatrix}$	4	$\begin{Bmatrix} 2\varphi_1'' - \varphi_3'' - \varphi_5'' \\ \varphi_1'' - 2\varphi_3'' + \varphi_5'' \end{Bmatrix}$	$a/3 - 2$
					$\begin{Bmatrix} 2\varphi_2'' - \varphi_4'' - \varphi_6'' \\ \varphi_2'' - 2\varphi_4'' + \varphi_6'' \end{Bmatrix}$	$a/3 - 2$

	II	A_1''	—	0	$\varphi_1'' - \varphi_2'' + \varphi_3'' - \varphi_4'' + \varphi_5'' - \varphi_6''$	$a/6$
		A_2''	—	0	$\varphi_1'' + \varphi_2'' + \varphi_3'' + \varphi_4'' + \varphi_5'' + \varphi_6''$	$a/6$
		E''	—	0	$\{2\varphi_1'' - \varphi_3'' - \varphi_5''\}$ $\{\varphi_1'' - 2\varphi_3'' + \varphi_5''\}$	$a/3$ $a/3$
D_{6h}	—	A_{1u}	—	0	$\varphi_1'' - \varphi_2'' + \varphi_3'' - \varphi_4'' + \varphi_5'' - \varphi_6'' +$ $+ \varphi_7'' - \varphi_8'' + \varphi_9'' - \varphi_{10}'' + \varphi_{11}'' - \varphi_{12}''$	$a/12 - 1/2$
		A_{2u}	$\varphi_1' + \varphi_2' + \varphi_3' + \varphi_4' + \varphi_5' + \varphi_6'$	1	$\varphi_1'' + \varphi_2'' + \varphi_3'' + \varphi_4'' + \varphi_5'' + \varphi_6'' +$ $+ \varphi_7'' + \varphi_8'' + \varphi_9'' + \varphi_{10}'' + \varphi_{11}'' + \varphi_{12}''$	$a/12 - 1/2$
		B_{1g}	—	0	$\varphi_1'' + \varphi_2'' - \varphi_3'' - \varphi_4'' + \varphi_5'' + \varphi_6'' -$ $- \varphi_7'' - \varphi_8'' + \varphi_9'' + \varphi_{10}'' - \varphi_{11}'' - \varphi_{12}''$	$a/12 - 1/2$
		B_{2g}	$\varphi_1' - \varphi_2' + \varphi_3' - \varphi_4' + \varphi_5' - \varphi_6'$	1	$\varphi_1'' - \varphi_2'' - \varphi_3'' + \varphi_4'' + \varphi_5'' - \varphi_6'' -$ $- \varphi_7'' + \varphi_8'' + \varphi_9'' - \varphi_{10}'' - \varphi_{11}'' + \varphi_{12}''$	$a/12 - 1/2$
		E_{1g}	$\{2\varphi_1' + \varphi_2' - \varphi_3' - 2\varphi_4' - \varphi_5' + \varphi_6'\}$ $\{\varphi_1' + 2\varphi_2' + \varphi_3' - \varphi_4' - 2\varphi_5' - \varphi_6'\}$	2	$\{2\varphi_1'' + \varphi_3'' - \varphi_5'' - 2\varphi_7'' - \varphi_9'' + \varphi_{11}''\}$ $\{\varphi_1'' + 2\varphi_3'' + \varphi_5'' - \varphi_7'' - 2\varphi_9'' - \varphi_{11}''\}$ $\{2\varphi_2'' + \varphi_4'' - \varphi_6'' - 2\varphi_8'' - \varphi_{10}'' + \varphi_{12}''\}$ $\{\varphi_2'' + 2\varphi_4'' + \varphi_6'' - \varphi_8'' - 2\varphi_{10}'' - \varphi_{12}''\}$	$a/6 - 1$ $a/6 - 1$
		E_{2u}	$\{2\varphi_1' - \varphi_2' - \varphi_3' + 2\varphi_4' - \varphi_5' - \varphi_6'\}$ $\{\varphi_1' - 2\varphi_2' + \varphi_3' + \varphi_4' - 2\varphi_5' + \varphi_6'\}$	2	$\{2\varphi_1'' - \varphi_3'' - \varphi_5'' + 2\varphi_7'' - \varphi_9'' - \varphi_{11}''\}$ $\{\varphi_1'' - 2\varphi_3'' + \varphi_5'' + \varphi_7'' - 2\varphi_9'' + \varphi_{11}''\}$ $\{2\varphi_2'' - \varphi_4'' - \varphi_6'' + 2\varphi_8'' - \varphi_{10}'' - \varphi_{12}''\}$ $\{\varphi_2'' - 2\varphi_4'' + \varphi_6'' + \varphi_8'' - 2\varphi_{10}'' + \varphi_{12}''\}$	$a/6 - 1$ $a/6 - 1$

gegeben: In Gl. (2) ist über alle i, in Gl. (82) nur über diejenigen i zu summieren, die einen Satz durch Symmetrieoperationen ineinander überführbarer AO φ_i numerieren.

Bei den o. a. sechs Symmetriegruppen angehörenden Ringen können zwei Typen von Basisfunktionen erwartet werden:

1. ψ_j': Das sind solche, die Linearkombinationen von AO φ_i' sind, deren Zentren auf einem weiteren Symmetrieelement (C_2 bzw. σ_v) als der Molekülebene liegen;
2. ψ_j'': Das sind solche, die Linearkombinationen von AO φ_i'' sind, deren Zentren auf keinem weiteren Symmetrieelement als der Molekülebene liegen.

Ihre Gesamtheit soll wie in Gl. (82) mit ψ_j bzw. φ_i bezeichnet werden.

In Abb. 2 sind in jedem Teilbild je ein Satz von φ_i' und φ_i'' eingezeichnet, wobei i nicht als Nummer des betreffenden C-Atoms sondern als laufende Nummer innerhalb des Satzes verwendet wurde. Die aus ihnen kombinierten Basisfunktionen ψ_j' bzw. ψ_i'' sind in Tab. 6 aufgeführt. Die in der Tab. 6 verzeichneten Zahlen ν_i' bzw. ν_i'' geben an, wieviele derartige Basisfunktionen der betreffenden irreduzierbaren Repräsentation angehören. Da aus ν Basisfunktionen ν MO Φ_k kombiniert werden können, folgt die Kontrollbeziehung zwischen den z_i der Tab. 5 und den ν_i der Tab. 6, daß für eine bestimmte irreduzierbare Repräsentation i erfüllt sein muß

$$z_i = \nu_i' + \nu_i'' \tag{83}$$

wobei z_E wegen der zweifachen Entartung der E-Repräsentationen zweifach anzusetzen ist.

Wie Abb. 2 zeigt, können bei den Ringen C_aH_a maximal nur zwei Gruppen von φ_i' auftreten, während die Anzahl der Gruppen von φ_i'' von der Gliederzahl des Ringes und seinen Symmetrieeigenschaften abhängt.

Auf Grund der ausgezeichneten Lage der φ_i' besitzen die Basisfunktionen ψ_j' höher-symmetrische Eigenschaften als die ψ_j'' der gleichen Symmetriegruppe. Dies erklärt, daß zwar jede irreduzierbare Repräsentation Basisfunktionen ψ_j'' enthält, die ψ_j' aber nur auf einige Repräsentationen verteilt sind.

Den zweifach entarteten E-Repräsentationen gehören je zwei voneinander unabhängige Basisfunktionen ψ_j an, die durch cyclische Permutation ineinander übergeführt werden können. So sind z. B. in der Tab. 6 in der Gruppe $\mathbf{D_{3h}}$ für Typ I angeführt:

$$\psi_1'(E'') = 2\,\varphi_1' - \varphi_2' - \varphi_3$$
$$\psi_2'(E'') = \varphi_1' - 2\,\varphi_2' + \varphi_3'.$$

Die dritte mögliche Linearkombination ψ_3' läßt sich auf diese beiden zurückführen; sie ist daher nicht unabhängig:

$$\psi_3' = \varphi_1' + \varphi_2' - 2\,\varphi_3' = \psi_1' - \psi_2'.$$

Da die verschiedenen irreduzierbaren Repräsentationen angehörenden LCAO-Basisfunktionen ψ_j orthogonal zueinander sind, können nur die ψ_j einer Repräsentation zu MO Φ_k kombiniert werden:

$$\Phi_k = \sum_j b_{kj}\,\psi_j \tag{84}$$

worin b_{kj} die Koeffizienten der Linearkombination (84) sind. Trägt man Gl. (82) in Gl. (84) ein, erhält man hieraus

$$\Phi_k = \sum_j \sum_i b_{kj} \cdot a_{ji}\,\varphi_i \tag{85}$$

und durch Koeffizientenvergleich mit Gl. (2)

$$c_{ki} = \sum_j b_{kj} \cdot a_{ji}\,. \tag{86}$$

Beim Vergleich der Ergebnisse, die einmal mit Hilfe der Gruppentheorie, das andere Mal mit Hilfe der LCAO-MO-Theorie gewonnen wurden, wird von diesen Beziehungen Gebrauch gemacht werden müssen.

Es sei ferner an dieser Stelle noch angemerkt, daß die durch Symmetrieoperationen ineinander überführbaren AO φ_i ihre Zentren an Punkten gleichen Potentials haben und daß das im Molekül herrschende Potentialfeld auf sie in gleicher Weise einwirkt, eine Tatsache, die für die Diskussion der Unterschiede zwischen den Ergebnissen der *Hückel*schen LCAO-MO-Methode und denen der Gruppentheorie von Bedeutung ist.

V. Vergleich der mittels der LCAO-MO-Theorie und der Gruppentheorie gewonnenen Ergebnisse

1. Zur Entartung der Eigenwerte

Den auffälligsten Unterschied zwischen den nach den beiden verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnissen zeigt die Zahl der zweifach entarteten Energiewerte E_k bzw. MO Φ_k. Während nach der LCAO-MO-Methode stets a—2 entartete Energieniveaus erhalten werden, liefert die gruppentheoretische Betrachtung für Ringe, die den Symmetriegruppen $\mathbf{D_{3h}}$ und $\mathbf{D_{6h}}$ angehören, nur $2a/3$ essentiell (zweifach) entartete Energieniveaus und für Ringe, die den Symmetriegruppen $\mathbf{C_{1h}}$, $\mathbf{C_{2v}}$, $\mathbf{C_{2h}}$ und $\mathbf{D_{2h}}$ angehören, überhaupt keine. Dieser Unterschied ist um so beachtenswerter, als ja auch die Gruppentheorie MO benutzt, die aus linear-kombinierten AO aufgebaut sind.

Die geschilderten Unterschiede finden ihre Erklärung in der unterschiedlichen Behandlung des *Hamilton*-Operators

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V \tag{87}$$

in den beiden Methoden. Die *Hückel*sche einfache LCAO-MO-Methode mittelt ihn über das ganze Molekül und gelangt so zu den Abkürzungen der Gl. (4). Da der der kinetischen Energie entsprechende Teil des Operators, nämlich $-1/2\,\nabla^2$, innerhalb des ganzen Moleküls

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \tag{88}$$

ist, wird durch die Mittelung des Operators (87) im Grunde die Potentialfunktion V zu dem uniformen Potential .

$$\overline{V} = \text{const.} \tag{89}$$

gemittelt. Die Gl. (89) ist in einigen wenigen ringförmigen π-Elektronensystemen wie Cyclopropenyl-, Cyclopentadienyl- und Cycloheptatrienylion, sowie Cyclobutadien und Benzol faktisch mindestens soweit streng erfüllt, als die Zentren der π-AO dieser Ringe auf Punkten gleichen Potentialwertes liegen. Allen diesen Systemen ist die Anordnung der C-Atome an den Eckpunkten eines regelmäßigen Polygons als strukturelles Charakteristikum gemeinsam.

Umgekehrt kann man daraus aber auch schließen, daß die einfache LCAO-MO-Methode die Ringe C_aH_a in gleicher Weise, nämlich so betrachtet, als wären die C-Atome in den Eckpunkten eines regelmäßigen a-Eckes festgelegt. In gruppentheoretischer Hinsicht bedeutet dies, daß dem Ring C_aH_a die Symmetrieeigenschaften der Gruppe $\mathbf{D_{ah}}$ unterlegt werden. Tatsächlich erhält man auch für einen dieser Symmetriegruppe angehörenden (hypothetischen) Ring C_aH_a dieselben Ergebnisse wie mit der *Hückel*schen einfachen LCAO-MO-Methode, nämlich zwei nicht entartete Energieniveaus (das höchste und das tiefste) und dazwischen liegend $a-2$ zweifach entartete Energieniveaus.

Im Gegensatz zur *Hückel*-Methode unterlegt die gruppentheoretische Methode der Potentialfunktion V die für die betreffende Symmetriegruppe typischen Symmetrieeigenschaften. Sie kombiniert nämlich zu den LCAO-Basisfunktionen ψ_j nur jene AO φ_i, die durch die Operationen der Symmetriegruppe ineinander überführbar sind und deren Zentren — wie weiter oben angemerkt — auf Punkten gleichen Potentials liegen müssen.

In einem isolierten Molekül, auf das kein äußeres Feld einwirkt, wird das im Molekül herrschende Potential nur aus der Feldwirkung der zu dem Molekül aggregierten Teilchen aufgebaut werden und daher — wenn man das durch einen isolierten Atomkern erzeugte Feld als kugelsymmetrisch ansieht – tatsächlich dieselben Symmetrieeigenschaften wie das Molekül haben. In den Zentren der zu verschiedenen LCAO-Basisfunktionen kombinierbaren AO wird dann wegen der verschiedenen relativen Lage dieser Zentren zum Molekülrest das Potential tatsächlich verschieden sein.

Da das gruppentheoretische Konzept realistischer als das der *Hückel*-Methode ist, muß den Ergebnissen der Gruppentheorie ein größeres Gewicht beigelegt werden als denen der *Hückel*-Methode.

Dieser eben gezogene Schluß wird nicht durch die Aufhebung der in den Fußnoten der S. 941 und 942 angemerkten Idealisierung der Strukturen geändert. Die dabei etwa eintretenden Symmetrieverluste ändern das Resultat in den Symmetriegruppen $\mathbf{C_{1h}}$, $\mathbf{C_{2v}}$, $\mathbf{C_{2h}}$ und $\mathbf{D_{2h}}$ überhaupt nicht, in den Symmetriegruppen $\mathbf{D_{3h}}$ und $\mathbf{D_{6h}}$ nur dann, wenn die Dreizähligkeit der Hauptachse verloren geht. Dies ist aber bei Berücksichtigung alternierender Bindungslängen überhaupt nicht der Fall und für kleine Abweichungen der Valenzwinkel von 120° sowie Abweichungen von der streng koplanaren Lage aller Atomzentren (vgl.[9b]) höchst unwahrscheinlich.

2. Gegenseitige Zuordnung der nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen Energieniveaus

Das uniforme Potential der Gl. (89) kann nicht nur in der oben angegebenen Weise erreicht werden, daß man die C-Atome eines Ringes C_aH_a in den Eckpunkten eines regelmäßigen a-Eckes festlegt, man kann es auch erreichen, wenn man den Ring C_aH_a in ein Potentialfeld bringt, das so beschaffen ist, daß aus der Überlagerung des inneren (d. i. des in einem im feldfreien Raum isolierten Moleküls herrschenden) und des äußeren Potentials und eventueller Wechselwirkungen beider das uniforme Potential der Gl. (89) resultiert. Obwohl ein derartiges Potentialfeld kaum aufgebaut werden kann, erleichtert diese Überlegung doch die gegenseitige Zuordnung der nach der *Hückel*-Methode einerseits und nach der Gruppentheorie andrerseits erhaltenen Energieniveaus. Werden nämlich die Unterschiede im inneren Potential durch das äußere Feld aufgehoben, müssen die gruppentheoretisch gewonnenen Energieniveaus in die durch die *Hückel*-Methode gewonnenen übergehen, d. h. alle gruppentheoretisch gewonnenen Energieniveaus mit Ausnahme des untersten und des obersten, müssen paarweise gleiche Energiewerte annehmen und dadurch zufällig entarten.

Die beiden Wege, in denen man die Ergebnisse der *Hückel*-Methode gruppentheoretisch interpretieren kann, unterscheiden sich grundsätzlich in Hinsicht auf die geometrische Anordnung der Atome im Molekül und das im Molekül herrschende Potential: der erste ändert die Anordnung der Atome zum unrealistischen Standardtyp des regelmäßigen a-Eckes und betrachtet das Molekül bei dem dieser Anordnung entsprechenden inneren Potential, wodurch die nach der *Hückel*-Methode gefundenen entarteten Energieniveaus gruppentheoretisch als essentiell entartet bestätigt werden; der zweite läßt die Struktur ungeändert, variiert aber das Potential unrealistisch zu $V = \text{const.}$, wodurch die nach der *Hückel*-Methode gefundenen entarteten Energieniveaus gruppentheoretisch als zufällig (in den Symmetriegruppen $\mathbf{D_{3h}}$ und $\mathbf{D_{6h}}$ als auch teilweise essentiell) entartet bestätigt werden.

Hat man auf dem letzteren Wege formale Gleichheit zwischen den nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen Energieschemata erreicht, kann man auf Grund der Anzahl der Knotenflächen der den einzelnen Energieeigenwerten E_k entsprechenden MO Φ_k und deren Symmetrieeigenschaften in bezug auf eine durch die Atome $i = 1$ und $i = a/2 + 1$ gelegt gedachte Symmetrieebene die Zuordnung durchführen. Die Anzahl der Knotenflächen ergibt sich aus der Zahl der den einzelnen irreduzierbaren Repräsentationen angehörenden LCAO-Basisfunktionen ψ_j und der Anzahl ihrer Knotenflächen in gesetzmäßiger Weise. Entsprechend den verschiedenen irreduzierbaren Repräsentationen und den verschiedenen z_i in den einzelnen Symmetriegruppen und Typen muß die Zuordnung für jede Symmetriegruppe bzw. jeden Typus gesondert durchgeführt werden. Die Anwendung ihrer Ergebnisse auf das Beispiel des $C_{42}H_{42}$ ist in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7. Gegenseitige Zuordnung der nach den beiden Methoden gewonnenen Energieniveaus für die in Abb. 2 dargestellten Isomeren von $C_{42}H_{42}$

Hückel-Methode k	Symmetriegruppe und Typ*							
	C_{1h}	C_{2v} I	C_{2v} II	C_{2h}	D_{2h}	D_{3h} I	D_{3h} II	D_{6h}
21	a''	b_2	a_2	b_g	b_{3g}	a_2''	a_1''	b_{2g}
20			$b_2\ a_2$	$a_u\ b_g$	$b_{1u}\ a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
19			$a_2\ b_2$	$b_g\ a_u$	$b_{3g}\ b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
18			$b_2\ a_2$	$a_u\ b_g$	$b_{1u}\ a_{1u}$	$a_2''\ a_1''$	$a_2''\ a_1''$	$a_{2u}\ a_{1u}$
17			$a_2\ b_2$	$b_g\ a_u$	$b_{3g}\ b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
16			$b_2\ a_2$	$a_u\ b_g$	$b_{1u}\ a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
15			$a_2\ b_2$	$b_g\ a_u$	$b_{3g}\ b_{2g}$	$a_2''\ a_1''$	$a_1''\ a_2''$	$b_{2g}\ b_{1g}$
14			$b_2\ a_2$	$a_u\ b_g$	$b_{1u}\ a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
13			$a_2\ b_2$	$b_g\ a_u$	$b_{3g}\ b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
12			$b_2\ a_2$	$a_u\ b_g$	$b_{1u}\ a_{1u}$	$a_2''\ a_1''$	$a_2''\ a_1''$	$a_{2u}\ a_{1u}$
11	$a''\ a''$	$b_2\ a_2$	$a_2\ b_2$	$b_g\ a_u$	$b_{3g}\ b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
10			$b_2\ a_2$	$a_u\ b_g$	$b_{1u}\ a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
9			$a_2\ b_2$	$b_g\ a_u$	$b_{3g}\ b_{2g}$	$a_2''\ a_1''$	$a_1''\ a_2''$	$b_{2g}\ b_{1g}$
8			$b_2\ a_2$	$a_u\ b_g$	$b_{1u}\ a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
7			$a_2\ b_2$	$b_g\ a_u$	$b_{3g}\ b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
6			$b_2\ a_2$	$a_u\ b_g$	$b_{1u}\ a_{1u}$	$a_2''\ a_1''$	$a_2''\ a_1''$	$a_{2u}\ a_{1u}$
5			$a_2\ b_2$	$b_g\ a_u$	$b_{3g}\ b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
4			$b_2\ a_2$	$a_u\ b_g$	$b_{1u}\ a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
3			$a_2\ b_2$	$b_g\ a_u$	$b_{3g}\ b_{2g}$	$a_2''\ a_1''$	$a_1''\ a_2''$	$b_{2g}\ b_{1g}$
2			$b_2\ a_2$	$a_u\ b_g$	$b_{1u}\ a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
1			$a_2\ b_2$	$b_g\ a_u$	$b_{3g}\ b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
0	a''	b_2	b_2	a_u	b_{1u}	a_2''	a_2''	a_{2u}

* In den Kolonnen der einzelnen Symmetriegruppen und Typen stehen links die positiven, rechts die negativen k-Werten entsprechenden gruppentheoretischen Zuordnungen; essentiell zweifach entartete Niveaus sind nur einmal angeschrieben (e'', e_{1g} bzw. e_{2u}).

1. *Symmetriegruppe* $\mathbf{C_{1h}}$: Da alle gruppentheoretisch erhaltenen Niveaus der Repräsentation $\mathbf{A''}$ angehören, sind sie alle als $\mathbf{a''}$ zu bezeichnen[21, 22, 23] und damit vollständig zugeordnet.

2. *Symmetriegruppe* $\mathbf{C_{2v}}$. Typ I: Symmetrie bzw. Asymmetrie von Φ_k wird hier auf die Symmetrieebene σ_v' bezogen. Der Repräsentation $\mathbf{A_2}$ gehören $a/2 - 1$ MO Φ_k an (vgl. Tab. 5). Die dieser Repräsentation angehörenden Basisfunktionen ψ_j'' sind in bezug auf σ_v' asymmetrisch. Daher sind auch die aus ihnen nach Gl. (84) aufgebauten MO Φ_k asymmetrisch in bezug auf σ_v'. Sie entsprechen daher den mit negativen k-Werten indizierten MO.

Die der Repräsentation $\mathbf{B_2}$ angehörenden $a + 1$ MO Φ_k werden aus LCAO-Basisfunktionen ψ_j aufgebaut, die bezüglich σ_v' symmetrisch sind und sind daher auch selbst bezüglich σ_v' symmetrisch. Sie sind daher jenen MO Φ_k des *Hückel*-Schemas zuzuordnen, die durch positive k-Werte indiziert sind.

Regel: Die nach der *Hückel*-Methode erhaltenen Energieniveaus sind mit $\boldsymbol{b_2}$ zu bezeichnen, soweit k positiv ist, bzw. mit $\boldsymbol{a_2}$, soweit k negativ ist.

3. *Symmetriegruppe* $\mathbf{C_{2v}}$, Typ II: Die Symmetrieebene σ_v' kreuzt in diesem Typ Bindungen und ist daher nicht mit der Ebene identifizierbar, auf die wir die Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k bei der Anwendung der *Hückel*-Methode bezogen haben. Sie entspricht vielmehr einer Normalebene auf diese Bezugsebene. Berücksichtigt man diesen Umstand, so erhält man auf einem ähnlichen Wege wie oben die

Regel: Die im *Hückel*-Schema mit positiv-geradzahligen oder negativ-ungeradzahligen k-Werten indizierten Niveaus sind $\boldsymbol{b_2}$-Niveaus; die mit positiv-ungeradzahligen oder negativ-geradzahligen k-Werten indizierten Niveaus sind $\boldsymbol{a_2}$-Niveaus.

4. *Symmetriegruppe* $\mathbf{C_{2h}}$: Diese Symmetriegruppe enthält außer der Molekülebene keine weitere Symmetrieebene; die Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k müssen daher auf das Symmetriezentrum I bezogen werden. Da bei der Inversion eines außerhalb der Molekülebene (σ_h) liegenden Punktes dieser von der einen zu der anderen Seite der Molekülebene transformiert wird, können MO Φ_k, die in bezug auf das Zentrum I symmetrisch sind, nur dann mit einem positiven k-Wert im *Hückel*-Schema korrespondieren, wenn sie eine ungerade Anzahl von Knotenflächen besitzen, d. h. wenn k ungerade ist; besitzen sie eine gerade Anzahl von Knotenflächen, korrespondieren sie im *Hückel*-Schema mit negativen k-Werten. In entsprechender Weise korrespondieren die MO Φ_k, die in bezug auf das Symmetriezentrum I asymmetrisch sind, im *Hückel*-Schema mit geradzahlig-positiven bzw. ungeradzahlig-negativen k-Werten. Da in dieser Symmetriegruppe je $a/2$ MO Φ_k der irreduzierbaren Repräsentationen $\mathbf{A_u}$ (asymmetrisch bezüglich des Zentrums I) bzw. $\mathbf{B_g}$ (symmetrisch bezüglich des Zentrums I) angehören, ist damit die Zuordnung bereits durchgeführt.

---

[22] *W. Brügel*, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 2. Aufl., Darmstadt **1957**, S. 39.

[23] *F. M. Garforth, C. K. Ingold* und *H. G. Poole*, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 406.

Regel: Die im *Hückel*-Schema geradzahlig-positiv und ungeradzahlig-negativ indizierten Energieniveaus sind a_u-, die anderen b_g-Niveaus.

5. *Symmetriegruppe* $\mathbf{D_{2h}}$: Als Bezugsebene für die Symmetrieeigenschaften der MO dient hier die zwei Atome des Ringes kreuzende Symmetrieebene σ_v. Wie man aus Abb. 2 und Tab. 6 ersehen kann, sind die den Repräsentationen $\mathbf{B_{1u}}$ und $\mathbf{B_{3g}}$ angehörenden LCAO-Basisfunktionen ψ_j symmetrisch bezüglich σ_v, die der Repräsentationen $\mathbf{A_{1u}}$ und $\mathbf{B_{2g}}$ aber asymmetrisch. Da die aus den ψ_j nach Gl. (84) aufgebauten MO Φ_k denselben Repräsentationen angehören müssen wie die kombinierten ψ_j, lassen sich vorerst einmal die im *Hückel*-Schema mit positiven k-Werten indizierten MO Φ_k und Eigenwerte E_k der Gesamtheit der b_{1u}- und b_{3g}-Niveaus, die mit negativen k-Werten indizierten Φ_k und E_k den a_{1u}- und b_{2g}-Niveaus zuordnen.

Da die $(\psi_j)_{\mathbf{B_{1u}}}$ auch in bezug auf die zweite Symmetrieebene σ_v' symmetrisch sind, können die $(\Phi_k)_{\mathbf{B_{1u}}}$ nur eine gerade Anzahl von Knotenflächen enthalten; die b_{1u}-Niveaus korrespondieren daher im *Hückel*-Schema mit den mit positiven, geradzahligen k-Werten indizierten Energieniveaus. Aus der Asymmetrie der $(\psi_j)_{\mathbf{B_{3g}}}$ bezüglich der Symmetrieebene σ_v' folgt, daß die b_{3g}-Niveaus mit den im *Hückel*-Schema mit positiven, ungeradzahligen k-Werten indizierten Energieniveaus korrespondieren.

Aus der Asymmetrie der a_{1u}-MO bezüglich beider Symmetrieebenen σ_v und σ_v' folgt, daß sie mit negativen, geradzahligen k-Werten im *Hückel*-Schema korrespondieren und auf analogen Wege folgt die Korrespondenz der b_{2g}-MO mit negativen, ungeradzahligen k-Werten. Es ergibt sich somit als

Regel: Die im *Hückel*-Schema mit

positiv-geradzahligen	k-Werten	indizierter	Niveaus	sind	b_{1u}-Niveaus
positiv-ungeradzahligen	„	„	„	„	b_{3g}-Niveaus
negativ-geradzahligen	„	„	„	„	a_{1u}-Niveaus
negativ-ungeradzahligen	„	„	„	„	b_{2g}-Niveaus

6. *Symmetriegruppe* D_{3h}, Typ I: Als Bezugsebene für die Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k dient eine der 3 σ_v. Die MO Φ_k gehören den irreduzierbaren Repräsentationen $\mathbf{A_1''}$, bzw. $\mathbf{A_2''}$ bzw. $\mathbf{E''}$ an. Da die beiden **A**-Repräsentationen symmetrisch zur 3-zähligen Drehachse C_3 sind[22], können die MO $(\Phi_k)_{\mathbf{A_1''}}$ nur 3λ Knotenflächen besitzen, worin $\lambda = 0, 1, 2, \ldots a/6$ sein kann. Das dem Wert $\lambda = 0$ entsprechende MO Φ_0 läßt sich, wie man aus Tab. 6 leicht ersieht, nur aus $(\psi_j)_{\mathbf{A_1''}}$ aufbauen; gleiches gilt auch für das dem Maximalwert von $\lambda = a/6$ entsprechende MO $\Phi_{a/2}$. Es folgt daher, daß bei diesem Typ das unterste und das oberste Niveau des *Hückel*-Schemas je ein a_2''-Niveau ist.

Von den zweifach entarteten *Hückel*-Niveaus gehört jedes, das mit einem durch 3 teilbaren k-Wert indiziert ist, den Repräsentationen $\mathbf{A_1''}$ und $\mathbf{A_2''}$ an. Da die $\mathbf{a_1''}$-MO in bezug auf σ_v asymmetrisch sind, korrespondieren sie mit negativen k-Werten. Wegen der Symmetrie der a_2''-MO bezüglich σ_v korrespondieren diese mit positiven k-Werten. Der Rest der zweifach entarteten Niveaus des *Hückel*-Schemas sind essentiell entartete e''-Niveaus.

Regel: Die im *Hückel*-Schema mit einem durch 3 teilbaren k-Wert indizierten Energieniveaus sind, soweit k positiv ist, a_2''-, soweit k negativ

ist, a_1''-Niveaus; die anderen Niveaus des *Hückel*-Schemas sind essentiell entartete e''-Niveaus.

7. *Symmetriegruppe* $\mathbf{D_{3h}}$, Typ II: Wegen der bei dem Typ II der Symmetriegruppe $\mathbf{C_{2v}}$ angegebenen Gründe ändert sich die vorstehende Regel für den Typ II in $\mathbf{D_{3h}}$ zu

Regel: Die im *Hückel*-Schema mit einem durch 3 teilbaren k-Wert indizierten Energieniveaus sind a_2''-Niveaus, soweit dieses k positiv-geradzahlig oder negativ-ungeradzahlig ist, bzw. a_1''-Niveaus, soweit dieses k positiv-ungeradzahlig bzw. negativ-geradzahlig ist; die anderen Niveaus des *Hückel*-Schemas sind essentiell entartete e''-Niveaus.

8. *Symmetriegruppe* $\mathbf{D_{6h}}$: Als Bezugsebene für die Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k dient eine der 3 σ_v. Die MO Φ_k gehören den Repräsentationen $\mathbf{A_{1u}}$, $\mathbf{A_{2u}}$, $\mathbf{B_{1g}}$, $\mathbf{B_{2g}}$, $\mathbf{E_{1g}}$ bzw. $\mathbf{E_{2u}}$ an. Da die a_{1u}-MO symmetrisch bezüglich der 6-zähligen Drehachse C_6 sind[22], besitzen sie 6λ Knotenflächen ($\lambda = 0, 1, 2, \ldots m+1$). Da ferner die LCAO-Basisfunktionen $(\psi_j)_{\mathbf{A_{1u}}}$ 6 Knotenflächen haben, die $(\psi_j)_{\mathbf{A_{2u}}}$ aber keine, läßt sich das dem Wert $\lambda = 0$ entsprechende MO Φ_0 nur aus $(\psi_j)_{\mathbf{A_{2u}}}$-Funktionen aufbauen; E_0 ist daher ein a_{2u}-Niveau. Da a_{2u} in bezug auf σ_v symmetrisch, a_{1u} aber asymmetrisch ist, entsprechen die mit durch 6 teilbaren k-Werten indizierten Niveaus des *Hückel*-Schemas a_{2u}-Niveaus, soweit k positiv ist, bzw. a_{1u}-Niveaus, soweit k negativ ist.

Die b_{1g}-MO sind asymmetrisch bezüglich der C_6 und der 3 σ_v, jedoch symmetrisch bezüglich der 3 σ_d[22]. Da sie asymmetrisch bezüglich σ_v sind, korrespondieren sie mit negativen k-Werten. Das MO Φ_{-3} läßt sich aus den 3 Knotenflächen enthaltenden LCAO-Basisfunktionen $(\psi_j)_{\mathbf{B_{1g}}}$ nach Gl. (84) aufbauen, wenn alle b_{kj} positiv sind. Da eine neu hinzutretende Knotenfläche wegen der Symmetrie bezüglich der 3 σ_d versechsfacht wird, treten insgesamt stets 3 $(2\lambda+1)$ Knotenflächen auf ($\lambda = 0, 1, 2, \ldots m$). Die b_{1g}-Niveau entsprechen daher den im *Hückel*-Schema mit $k = -3(2\lambda+1)$ indizierten Niveaus.

Die b_{2g}-MO sind asymmetrisch bezüglich der C_6 und der 3 σ_d, jedoch symmetrisch bezüglich der 3 σ_v. Sie korrespondieren daher aus analogen Gründen mit den im *Hückel*-Schema mit $k = +3(2\lambda+1)$ indizierten Energieniveaus.

Da alle mit einem durch 3 teilbaren k indizierten *Hückel*-Niveaus essentiell nicht entarteten Niveaus zugeordnet werden, bleibt noch zu prüfen, welchen Repräsentationen $\mathbf{E_{1g}}$ und $\mathbf{E_{2u}}$ die verbleibenden, essentiell entarteten Niveaus, die im *Hückel*-Schema mit $|k| = 1 + 3\mu$ bzw. $|k| = 2 + 3\mu$ bezeichnet sind, zugeordnet werden müssen. Da die LCAO-Basisfunktionen $(\psi_j)_{\mathbf{E_{2u}}}$ zwei Knotenflächen besitzen, lassen sich aus ihnen die geradzahlig indizierten, essentiell entarteten Niveaus des *Hückel*-Schemas aufbauen, für die $|k| = 1 + 3(2\lambda+1) = 4 + 6\lambda$ bzw. $|k| = 2 + 3(2\lambda) = 2 + 6\lambda$ ist. Die verbleibenden, mit einem nicht durch 3 teilbaren, ungeraden k indizierten *Hückel*-Niveaus sind e_{1g}-Niveaus; der ihnen korrespondierende k-Wert im *Hückel*-Schema beträgt $|k| = 1 + 3(2\lambda) = 1 + 6\lambda$ bzw. $k| = 2 + 3(2\lambda+1) = 5 + 6\lambda$.

Es ergibt sich somit für die Zuordnung in der Symmetriegruppe $\mathbf{D_{6h}}$ als

Regel: Die im *Hückel*-Schema mit den folgenden k-Werten indizierten Niveaus entsprechen:

$k = -6\lambda$ ..... $\boldsymbol{a_{1u}}$-Niveaus
$k = +6\lambda$ ..... $\boldsymbol{a_{2u}}$-Niveaus
$k = -3\ (2\lambda + 1)$ ..... $\boldsymbol{b_{1g}}$-Niveaus
$k = +3\ (2\lambda + 1)$ ..... $\boldsymbol{b_{2g}}$-Niveaus
$|k| = 1 + 6\lambda$ bzw. $|k| = 5 + 6\lambda$ ... $\boldsymbol{e_{1g}}$-Niveaus
$|k| = 2 + 6\lambda$ bzw. $|k| = 4 + 6\lambda$ ... $\boldsymbol{e_{2u}}$-Niveaus

(darin: $\lambda = 0, 1, 2, \ldots$ usw.)

Wendet man die vorstehenden 8 Regeln für die in Abb. 2 dargestellten Isomeren des $C_{42}H_{42}$ an, erhält man die in der Tab. 7 wiedergegebenen Zuordnungen. Das Beispiel des $C_{42}H_{42}$ wurde in Abb. 2 und Tab. 7 deshalb gewählt, weil $C_{42}H_{42}$ der kleinste Monocyclus ist, für den in jeder Symmetriegruppe bzw. jedem Typ geometrische Isomere möglich sind. Da die gegenseitige Zuordnung der Energieniveaus im gesetzmäßigen Rhythmus von $k = 0$ bis zu beliebig großen k-Werten geht, können aus Tab. 7 alle Zuordnungen aller Energieniveaus kleinerer Ringe als $C_{42}H_{42}$ und die Zuordnung der im Grundzustand besetzten Niveaus größerer Ringe bis zum $C_{82}H_{82}$ direkt abgelesen werden.

3. Zum Grundzustand der Ringe C_aH_a

Die im vorhergegangenen Abschnitt getroffenen Zuordnungen gestatten, die Aussagen der *Hückel*-Methode bezüglich des Grundzustandes der Ringe C_aH_a zu kontrollieren.

Nach der *Hückel*-Methode sind alle Ringe der Reihe B Biradikale. Wenn wir von zufälligen Entartungen vorerst absehen, können Ringe der Reihe B nur dann echte Biradikale sein, wenn sie der Symmetriegruppe $\mathbf{D_{3h}}$ angehören, denn nur in dieser Symmetriegruppe — Ringe der Reihe B können aus weiter oben (vgl. Abschn. IV, 2, S. 945) dargelegten Gründen nicht der Symmetriegruppe $\mathbf{D_{6h}}$ angehören! — sind essentiell entartete Energieniveaus $\boldsymbol{e''}$ vorhanden. Von allen Ringen der Reihe B können aber nur jene Isomere in $\mathbf{D_{3h}}$ haben, deren a durch 3 teilbar, für die also $a = 24 + 12\,m$ ist. Nach der *Hückel*-Methode kommt die biradikalische Natur der Ringe der Reihe B dadurch zustande, daß die entarteten *Hückel*-Niveaus $|k| = a/4 = 6 + 3\,m$ mit je einem spinunkompensierten π-Elektron besetzt sind. In $\mathbf{D_{3h}}$ sind aber gerade diese nicht essentiell entartet; ihnen sind zwei nicht degenerierte Niveaus $\boldsymbol{a_1''}$ und $\boldsymbol{a_2''}$ zugeordnet. Sieht man also von zufälligen Entartungen ab,

sind nach den gruppentheoretischen Ergebnissen überhaupt keine echten Biradikale möglich.

Die zufällige Entartung des $(a/2)$-ten und $(a/2 + 1)$-ten Energieniveaus* verursacht in beiden Reihen und in allen Symmetriegruppen einen echten biradikalischen Grundzustand, auf den aber nicht allgemein, sondern nur für einen bestimmten Ring speziell unter Benützung einer gegenüber der räumlichen Struktur des Moleküls genügend empfindlichen Methode geprüft werden kann. Während es sich bei den in Frage kommenden Gruppen niedrigster Symmetrie und bei den der Gruppe $\mathbf{D_{3h}}$ angehörenden Ringen der Reihe B um die zufällige Entartung zweier essentiell nicht degenerierten Niveaus handelt, sind die Verhältnisse bei den den Gruppen $\mathbf{D_{3h}}$ bzw. $\mathbf{D_{6h}}$ angehörenden Ringen der Reihe A weitaus komplizierter. Hier sind nämlich einerseits das $(a/1 - 1)$-te und das $(a/2)$-te Niveau essentiell entartet und ebenso das $(a/2 + 1)$-te und das $(a/2 + 2)$-te. Bei diesen Verhältnissen kann ein polyradikalischer Grundzustand verursacht werden, wenn

a) die beiden 2fach entarteten ***E***-Niveaus zufällig entarten; in diesem Falle würde der Grundzustand ein einem Tetraradikal entsprechender Quintett-Zustand sein.

b) das $(a/2 + 3)$-te Niveau zufällig mit den essentiell entarteten $(a/2 - 1)$-ten und $(a/2)$-ten Niveaus entartet oder tiefer als diese liegt oder umgekehrt

c) das $(a/2 - 2)$-te Niveau zufällig mit den essentiell entarteten $(a + 1)$-ten und $(a/2 + 2)$-ten Niveaus entartet oder höher als diese liegt.

In den beiden letzteren Fällen b) und c) würde ein einem Biradikal entsprechender Triplett-Zustand als Grundzustand resultieren. Da in allen drei Fällen bestimmte Energieniveaus gegenüber ihrer Lage im *Hückel*-Schema um relativ große Energiebeträge verschoben sein müßten, kommt der Realisierung dieser drei Möglichkeiten nur eine geringe Wahrscheinlichkeit zu, u. zw. der unter a) genannten eine größere als den unter b) und c) genannten. Zufällige Entartungen werden somit bei Ringen geringerer Symmetrie relativ leicht und daher öfters, bei denen der Symmetriegruppen $\mathbf{D_{3h}}$ und $\mathbf{D_{6h}}$ relativ schwer und daher seltener eintreten.

Diese Überlegungen betreffen nur den Grundzustand der Ringe, berühren aber nicht ein etwa vorhandenes (temperaturabhängiges) Gleichgewicht zwischen dem Grund- (Singulett-) Zustand und einem angeregten (Triplett-) Zustand, mit dem stets gerechnet werden muß,

* Wir zählen hier, beim tiefsten Niveau mit 1 beginnend, jedes Energieniveau einzeln, gleichgültig ob es entartet oder nicht entartet ist, u. zw. in der Reihenfolge der zunehmenden Energiebeträge.

wenn die zur Erreichung des angeregten Zustandes notwendige Energie δE in der Größenordnung von kT ist[24].

Es sei an dieser Stelle ferner angemerkt, daß von den drei bisher isolierten Vertretern dieser neuen Gruppe durchlaufend konjugierter Monocyclen, $C_{18}H_{18}$[7], $C_{24}H_{24}$[7] und $C_{30}H_{30}$[8], die beiden letzteren hohe Reaktivität und Lichtempfindlichkeit zeigen. Die möglichen Ursachen dieses Verhaltens können jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden.

VI. Diskussion

1. Allgemeine und numerische Ergebnisse der *Hückel*-Methode und ihre organisch-chemische Interpretation

Die gruppentheoretische Kritik der mittels der *Hückel*-Methode gewonnenen Energiediagramme erstreckt sich auch auf die in der Tab. 2 zusammengefaßten Größen, da diese ja aus den *Hückel*schen Eigenwerten abgeleitet wurden. Wenn auch die gruppentheoretische Betrachtungsweise der gegebenen Realität weit besser Rechnung trägt als die *Hückel*-Methode, darf doch nicht übersehen werden, daß es sich zahlenmäßig nur um kleine Unterschiede handeln kann, deren Bedeutung für einige Aussagen groß, für andere klein ist. Dem in den Tab. 3 und 4 gegebenen Zahlenmaterial kommt daher zumindest orientierender Charakter zu; sie sind als „qualitativ richtige" Durchschnittswerte innerhalb des betrachteten Ringes anzusehen.

Auf Grund der gruppentheoretischen Betrachtung wissen wir, daß z. B. in einem gegebenen Ring C_aH_a keineswegs alle Bindungen untereinander gleichwertig sein können. Wenn die *Hückel*-Methode z. B. für diesen Ring eine bestimmte Bindungsordnung liefert, so kann dies nicht die Bindungsordnung aller Bindungen dieses Ringes sein, wie aus Gl. (65) folgen würde, sondern kann nur den Mittelwert aller Bindungsordnungen in diesem Ring darstellen. In ähnlicher Weise sind auch die anderen berechneten Größen zu betrachten.

Für die organisch-chemische Interpretation der Ergebnisse ergibt sich daraus eine gewisse Beschränkung: Da die in den Tab. 3 und 4 gesammelten Zahlen Durchschnittswerte darstellen, geben sie nur Hinweise über die Reaktivität eines Ringes im Vergleich mit den anderen, gestatten aber nicht, die Zentren vorherzusagen, an denen bestimmte Reaktionstypen in einem bestimmten Ring vorzugsweise ablaufen werden. Lediglich für ionische Erstsubstitutionen läßt sich ein grober Anhalt geben, wenn man berücksichtigt, daß an den Stellen, an denen die Kerne relativ nahe beieinander stehen, ein tieferes Potential im Molekül herrscht als im Molekülrest: im $C_{18}H_{18}$ z. B. an den inneren C-Atomen. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π-Elektronen an C-Atomen, die an

[24] *H. Hartmann*, Theorie d. chem. Bindung auf quantentheoret. Grundlage, Berlin **1954**, S. 295.

Stellen eines tiefen Potentials liegen, größer als an den übrigen sein wird, werden diese C-Atome eine negative Überschußladung ($-\delta$), die anderen eine Unterschußladung ($+\delta$) erhalten. Die ersteren werden dadurch für elektrophile, die letzteren für nucleophile Substitutionen prädestiniert. Je nachdem, ob das zu substituierende H-Atom mit anderen Atomen relativ eng beisammen oder frei steht, wird die Substitution mit größerer oder geringerer sterischer Hinderung erfolgen. Ferner sollte die für die Ringe der Reihe B charakteristische geringere Atomlokalisierungsenergie E_L elektrophile Substitutionen in der Reihe B gegenüber der Reihe A erleichtern.

Die Delokalisierungsenergien je CH-Gruppe ε_D liegen in einem relativ schmalen Bereich zwischen 0,26 bis 0,28 β, das sind etwa 80 bis 85% der Delokalisierungsenergie je CH-Gruppe des Benzols. Die durchlaufend konjugierten Monocyclen stehen damit etwa zwischen den aromatischen Kohlenwasserstoffen ($\varepsilon_D \geqq 0{,}333\ \beta$) und den Polyenen ($\varepsilon_D = 0{,}10$ bis $0{,}20\ \beta$) u. zw. näher den Aromaten. Mit ihnen etwa vergleichbare Delokalisierungsenergien je CH-Gruppe besitzen z. B. Vinylfulven ($\varepsilon_D = 0{,}2565\ \beta$)[25], Fulvadien ($\varepsilon_D = 0{,}2890\ \beta$)[25] und Styrol ($\varepsilon_D = 0{,}303\ \beta$)[25]. Nach der *Hückel*-Theorie müßten die Delokalisierungsenergien je CH-Gruppe der Ringe der Reihe A stets größer sein als die der Ringe der Reihe B. Es ist aber nicht sicher, daß diese Regel bei Benützung einer die räumliche Anordnung der Atome im Molekül besser berücksichtigenden Methode bestätigt werden würde. Wahrscheinlich behält sie aber ihre Gültigkeit für Vergleiche von Ringen, die ein und derselben Symmetriegruppe bzw. Typ angehören.

Die π-Bindungsordnungen ${}_\pi p_{ij}$ liegen im Bereich zwischen 0,63 und 0,64. Sie liegen damit zwischen den Durchschnittswerten der π-Bindungsordnungen des Benzols (0,666)[25] und des Naphthalins (0,622)[25]. Auf Grund dieses Umstandes sollte man erwarten, daß die ebenen, durchlaufend konjugierten Monocyclen keine große Tendenz zu Additionsreaktionen zeigen werden.

Die freie Valenz F_j, die ein Maß für die Reaktivität gegenüber radikalischen Reaktanten darstellt, sind als Durchschnittswerte nicht sinnvoll interpretierbar. Es soll aber an dieser Stelle angemerkt werden, daß die energetisch höchst-liegenden π-Elektronen der Ringe der Reihe B im Grundzustand nach dem *Hückel*-Schema nicht durch Bindungen verbraucht und daher nach außen hin voll wirksam sind. Bei besserer Berücksichtigung der räumlichen Struktur würden zwar auch diese π-Elektronen einen endlichen, aller Voraussicht nach aber sehr geringen Beitrag zur Bindungsordnung liefern; sie werden daher, wenn auch nicht zur Gänze, so doch zum größten Teil nach außen wirksam sein.

[25] Dictionary of Values of Molecular Constants, Herausgegeben von *C. A. Coulson* und *R. Daudel*, Bd. II, S. 5 und 8; Bd. III, 1. Teil, S. 33 und 50.

Auf Grund dieser Betrachtungen müßte für die Ringe der Reihe A ein den Aromaten naheliegendes chemisches Verhalten erwartet werden, während die Ringe der Reihe B demgegenüber größere Reaktivität zeigen sollten. Diese allgemeine Regel ist keineswegs starr und wird — wie in Abschnitt V, 3 angedeutet — sicher öfters durchbrochen werden.

2. *Hückel*-Methode und räumliche Struktur

Der Einfluß, den die Mittelung des *Hamilton*-Operators und damit der potentiellen Energie über das ganze Molekül auf die Ergebnisse der *Hückel*-Methode nimmt, wurde oben an verschiedenen Stellen besprochen und die Unempfindlichkeit der *Hückel*-Methode gegenüber verschiedenen geometrischen Isomeren einer bestimmten Verbindung darauf zurückgeführt. In Ergänzung hierzu ist noch zu bemerken, daß die Säkulardeterminante die Verknüpfung der C-Atome wiedergibt, weil für jede Bindung zwischen den C-Atomen i und j im Zähler des Energieausdruckes (5) ein Summand $2\,\beta\,c_{ki}\,c_{kj}$ erscheint, der nach Differentiation die Elemente $d_{ij} = d_{ji} \neq 0$ in der Säkulardeterminante erzeugt. Während bei Polyacenen, Polyphenylen und anderen analogen kondensierten und nicht-kondensierten cyclischen Kohlenwasserstoffen mit einer bestimmten Verknüpfung der C-Atome in der Regel nur eine einzige ebene Struktur vereinbar ist, trifft dies bei Polyenen und den hier behandelten ebenen, durchlaufend konjugierten Monocyclen nicht zu. Hier entsprechen fast stets mehrere ebene, geometrische Isomere einer bestimmten Verknüpfung.

Die Unzulänglichkeit des der *Hückel*-Methode zugrunde gelegten Modells kann grundsätzlich auf verschiedenen Wegen beseitigt werden: entweder man führt von Anfang an ein nicht-uniformes Potential ein oder man berücksichtigt nachträglich, z. B. mit Hilfe der Polarisierbarkeiten[26], die Ungleichförmigkeit des Potentials. Eine vergleichende Untersuchung dieser beiden Möglichkeiten ist im Gange und über ihr Ergebnis wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* und Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich, daß sie mir ermöglicht haben, diese Arbeit auszuführen, Herrn Prof. *C. A. Coulson* (F. R. S.), Oxford, danke ich die hilfreiche Diskussion und dem *Theodor-Körner*-Stiftungsfond die finanzielle Förderung derselben.

[26] *C. A. Coulson* und *H. C. Longuet-Higgins*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 191**, 39 (1947); **A 192**, 16 (1947).

Anhang I: Ableitung von Ausdrücken für einige Summen goniometrischer Funktionen

Da in der zur Verfügung stehenden mathematischen Literatur keine Ausdrücke für die unten angeschriebenen endlichen Summen gefunden werden konnten, wurden diese wie folgt berechnet:

1. $\sum_{a}^{b}{}_{\nu} \cos 2\nu\beta$:

Trägt man den *Euler*schen Ausdruck für $\cos 2\nu\beta$

$$\cos 2\nu\beta = \frac{e^{2i\nu\beta} + e^{-2i\nu\beta}}{2}$$

in die Summe ein, erhält man

$$\sum_{a}^{b}{}_{\nu} \cos 2\nu\beta = \frac{1}{2} \cdot \sum_{a}^{b}{}_{\nu} (e^{2i\nu\beta} + e^{-2i\nu\beta}).$$

Der rechte Teil dieser Gleichung stellt die Summen zweier je $b + 1 - a$ Glieder umfassenden geometrischen Reihen dar, von denen die eine mit $e^{2ia\beta}$, die andere mit $e^{-2ia\beta}$ beginnt und deren Quotienten $e^{2i\beta}$ bzw. $e^{-2i\beta}$ sind. Wendet man nun die bekannte Summenformel für geometrische Reihen an und ersetzt die dabei entstehenden *Euler*schen Ausdrücke durch die ihnen entsprechenden goniometrischen Funktionen, so erhält man

$$\sum_{a}^{b}{}_{\nu} \cos 2\nu\beta = \frac{1}{2} \cdot \frac{-\cos 2(b+1)\beta + \cos 2b\beta + \cos 2a\beta - \cos 2(a-1)\beta}{1 - \cos 2\beta}$$

was sich umformen läßt in

$$\ldots = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sin(2b+1)\beta - \sin(2a-1)\beta}{\sin\beta} =$$

$$= \frac{\cos(b+a)\beta \cdot \sin(b+1-a)\beta}{\sin\beta}$$

so daß schließlich als Ausdruck für die oben angeschriebene Summe resultiert

$$\sum_{a}^{b}{}_{\nu} \cos 2\nu\beta = \frac{\cos(b+a)\beta \cdot \sin(b+1-a)\beta}{\sin\beta} \qquad (\mathrm{I}, 1)$$

2. $\sum_{a}^{b}{}_{\nu} \sin 2\nu\beta$:

Auf analogem Wege erhält man durch Eintragen des *Euler*schen Ausdruckes für $\sin 2\nu\beta$ in die Summe, Summierung der dabei entstehenden geometrischen Reihen, Rücksubstitutionen der goniometrischen Funktionen und entsprechende Umformungen die Beziehung

$$\sum_{a}^{b}{}_{\nu} \sin 2\nu\beta = \frac{\sin(b+a)\beta \cdot \sin(b+1-a)\beta}{\sin\beta} \qquad \text{(I, 2)}$$

3. $\sum_{a}^{b}{}_{\nu} \sin^2 \nu\beta$:

Unter Verwendung der Beziehung

$$\sin^2\nu\beta = \frac{1}{2} \cdot (1 - \cos 2\nu\beta)$$

und der Gl. (I, 1) erhält man

$$\sum_{a}^{b}{}_{\nu} \sin^2 \nu\beta = \frac{1}{2} \cdot \left\{(b+1-a) + \frac{\cos(b+a)\beta \cdot \sin(b+1-a)\beta}{\sin\beta}\right\} \qquad \text{(I, 3)}$$

4. $\sum_{a}^{b}{}_{\nu} \cos^2 \nu\beta$:

Aus der Beziehung $\cos^2\nu\beta = 1 - \sin^2\nu\beta$ und der Gl. (I, 4) resultiert

$$\sum_{a}^{b}{}_{\nu} \cos^2 \nu\beta = \frac{1}{2} \cdot \left\{(b+1-a) - \frac{\cos(b+a)\beta \cdot \sin(b+1-a)\beta}{\sin\beta}\right\} \qquad \text{(I, 4)}$$

Untersuchungen in den Systemen: Zirkonium—Bor—Kohlenstoff und Zirkonium—Bor—Stickstoff

Von

H. Nowotny, E. Rudy und **F. Benesovsky**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte (Tirol)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1960)

Die Dreistoffe: Zr—B—C und Zr—B—N werden auf Grund von heißgepreßten bzw. im Lichtbogen geschmolzenen Proben mittels röntgenographischer Pulveraufnahmen sowie Gefügebeobachtungen untersucht. Die Aufteilung der Phasenfelder ist durch die Kristallarten der Randsysteme gekennzeichnet, d. h. es wird keine ternäre Phase gebildet. Die sehr stabile Diborid-Phase hat einen sehr geringen homogenen Bereich und nimmt praktisch weder Kohlenstoff noch Stickstoff auf. Zweiphasenfelder bestehen bei: Zr—B—C zwischen: ZrB_2—C und ZrB_2—B_4C. Im Falle: Zr—B—N sind die Verhältnisse im Zr-armen Gebiet durch die Felder: ZrB_2—BN und ZrN-Mk—BN unterhalb 1600° C gekennzeichnet. Bei dieser Temperatur reagiert in Übereinstimmung mit einem Befund von *L. Brewer* und *H. Haraldsen* ZrN mit BN zu Diborid und Stickstoff.

Die Phase ZrB_{12} wird als Hochtemperaturphase bestätigt. In Zr-B-Legierungen mit etwa 50 At % B, die bei 1800° C geglüht wurden, tritt die B 1-Struktur mit einem Gitterparameter: $a = 4{,}647 - 4{,}677$ Å auf, der merkwürdigerweise kleiner ist als jener von ZrC. Die meisten Befunde sprechen für eine Zr-reichere Zusammensetzung von „ZrB"; vor allem aber besteht eine erhebliche Löslichkeit von „ZrB" in ZrC bzw. ZrN. Man findet, insbesondere bei: Zr—B—N, Gitterparameter, die einen weitgehenden Übergang von ZrN nach „ZrB" vortäuschen. Die Proben sind jedoch im Mittelgebiet 50 At % Zr, 25 At % B, Rest (C oder N) stets heterogen (α-Zr-Mk + ZrB_2 + + B 1).

Während die Dreistoffsysteme der 4 a- bis 6 a-Metalle des Periodensystems mit Bor und Silicium zum Teil recht ausführlich erforscht

sind, liegen über die entsprechenden Me—B—C- und Me—B—N-Systeme nur wenige Angaben vor. Zum System Zr—B—C zählen Untersuchungen von *F. W. Glaser*[1], der beim Heißpressen von Gemischen aus Zirkoniumhydrid bzw. Zirkoniumcarbid mit Bor bzw. Borcarbid stets die Bildung von Zirkoniumdiborid beobachtete. Die Boride ZrB und ZrB_{12} sind danach in Gegenwart von Kohlenstoff nicht beständig. Diese Angaben konnten von *L. Brewer* und *H. Haraldsen*[2] bestätigt und auch durch thermodynamische Berechnungen gestützt werden. Demgegenüber findet *G. V. Samsonov*[3] bei der Umsetzung von ZrO_2 mit B_4C bzw. B_2O_3 und C bei Temperaturen von 2000 bis 2600 °C im Reaktionsprodukt Mischkristalle von ZrB und ZrC bzw. Gemische aus ZrB_2 und ZrC. An solchen Stoffen wurden auch Härtemessungen durchgeführt.

Über das System Zr—B—N finden sich nur Angaben bei *P. Schwarzkopf* und *F. W. Glaser*[4], welche bei der Umsetzung von Zirkoniumcarbid mit Bornitrid stets das Diborid fanden. Beim Erhitzen von Gemischen aus Zirkonium mit Bor bzw. Bornitrid unter Stickstoff bei 1550 ° bis 2000 °C entsteht nach *L. Brewer* und *H. Haraldsen*[2] in erster Linie ZrB_2 und unter Umständen ZrN und BN. Bei Borunterschuß sollen feste Lösungen von ZrB und ZrN existieren.

Der Zweistoff Zr—B ist von *F. W. Glaser* und *B. Post*[5] sowie von *W. Schedler*[6] untersucht worden. Danach gibt es die Verbindungen ZrB, ZrB_2 und ZrB_{12}, wobei ZrB und ZrB_{12} Hochtemperaturphasen sind. Das von *Schedler* aufgestellte Zustandsschaubild zeigt gegenüber jenem nach *Glaser* insbesondere im Verlauf der Liquiduskurve, in der Lage der Eutektika auf der borreichen Seite sowie bezüglich des Existenzbereiches von ZrB Unterschiede.

Das Randsystem Zr—C ist dagegen noch nicht vollständig untersucht worden. Es existiert offensichtlich nur die sehr hochschmelzende Verbindung ZrC, deren Homogenitätsbereich von mehreren Autoren[7–10] bestimmt wurde. Über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Zirkonium ist nichts bekannt.

---

[1] *F. W. Glaser*, J. Metals **4**, 391 (1952).
[2] *L. Brewer* und *H. Haraldsen*, J. Electrochem. Soc. **102**, S. 399 (1953).
[3] *G. V. Samsonov*: In: Fragen der Pulvermetallurgie, Kiew 1959, S. 72/98.
[4] *P. Schwarzkopf* und *F. W. Glaser*, Z. Metallkde. **44**, 353 (1953).
[5] *F. W. Glaser* und *B. Post*, J. Metals **5**, 1117 (1953).
[6] *W. Schedler*, Diss. Techn. Hochsch. Graz, 1952.
[7] *J. S. Umanski*, *Hartkarbide*. Moskau 1947, S. 32/34.
[8] *A. E. Kovalski* und *T. G. Makarenko*; In: Mikrohärte, Akad. Nauk SSSR 1951, S. 187.
[9] *G. V. Samsonov* und *N. S. Rozinova*, Izv. Sekt. Fiz. Chim. Anal. **27**, 126 (1956).
[10] *H. Nowotny*, *F. Benesovsky* und *E. Rudy*, Mh. Chem. **91**, 348 (1960).

Die Verhältnisse im Randsystem B—C sind trotz zahlreicher Arbeiten noch nicht ganz geklärt. Auf Grund der Angaben von *G. A. Meerson* und *G. V. Samsonov*[11] soll B_4C doch die einzige, hier bestehende Verbindung sein, während aus anderen Untersuchungen die Existenz mehrerer intermediären Phasen folgt. B_4C bildet sich peritektisch bei 2000° C.

Das Randsystem Zr—N wurde von *R. F. Domagala, D. J. McPherson* und *M. Hansen*[12] insbesondere auf der Zirkoniumseite studiert. Die Verbindung ZrN besitzt bei hohen Temperaturen einen ziemlich ausgedehnten Homogenitätsbereich: ausführliche Angaben fehlen aber.

Im Randsystem B—N wird die hexagonale Verbindung BN mit einem Schmelzpunkt von etwa 3000° C angegeben. Die kürzlich synthetisierte kubische Modifikation hat Diamantcharakter. Über die verschiedenen hexagonalen Formen von BN wurde vor einiger Zeit von *H. J. Milledge, E. Nave* und *F. H. Weller*[13] berichtet. Die aus kubischem BN beim Erhitzen im Vakuum gebildete hexagonale Form ist nicht die normale, sondern eine graphitische.

System: Zr—B—C:

Probenherstellung

Folgende pulverförmige Ausgangsmaterialien wurden verwendet: Zirkoniumhydrid (Metals Hydride Corp., Hauptverunreinigung etwa 0,4% Sauerstoff), Bor 96proz. (Norton Comp., Rest: Oxyd und etwas Kohlenstoff), Ruß und Zirkoniumkarbid ($C_{ges.} = 12{,}33\%$, $C_{frei} = 1{,}46\%$, Gitterparameter = 4,696 Å). Der Sauerstoffgehalt der Ausgangsmaterialien spielt bei der Untersuchung keine Rolle, da er bei den hohen Reaktionstemperaturen sowohl durch Kohlenstoff als auch durch Bor entfernt wird. Die Herstellung der Legierungen erfolgt durch Heißpressen der gut gemischten Ansätze bei Temperaturen von 1400—2500° C. Dabei trat bereits Legierungsbildung ein und man erhielt verhältnismäßig dichte Körper. Insgesamt wurden etwa 100 Legierungen hergestellt, davon 30 in den beiden Randsystemen: Zr—B und Zr—C.

Die Homogenisierungsglühung der heißgepreßten Proben geschah in einem Wolframrohrofen unter gereinigtem Argon bei Temperaturen von 1400° C; die Glühzeit bei den Proben, welche noch freies Zirkonium enthielten, betrug einheitlich 4 Stdn. Die Proben, die nur hochschmelzende Konstituenten, wie ZrB_2, ZrC, B, B_4C und C enthielten, wurden bei 2000° C homogenisiert und anschließend mehrere Stunden bei der Gleichgewichtstemperatur von 1400° C gehalten. Eine Anzahl von Legierungen wurde auch im Lichtbogenofen unter Argon niedergeschmolzen. Die Untersuchung der Legierungen erfolgte hauptsächlich röntgenographisch durch Pulveraufnahmen mit Cu-K-Strahlung. Bei einigen Sinterlegierungen und Schmelzproben ergänzten wir diese Methode durch Gefügebeobachtungen.

---

[11] *G. A. Meerson* und *G. V. Samsonov*; In: Bor. Moskau 1958, S. 52/57.

[12] *R. F. Domagala*, D. J. *McPherson* und *M. Hansen*, J. Metals **8**, 98 (1958).

[13] *H. J. Milledge*, *E. Nave* und *F. H. Weller*, Nature [London] **184**, 715 (1960).

Ergebnisse

Im Randsystem Zr—B konnten die in früheren Arbeiten beschriebenen Phasen bestätigt werden. Bei 1400° C tritt als einzige Verbindung das Diborid auf. Das Röntgenogramm einer Legierung mit 15 At% B zeigt bereits deutlich das Muster des Diborids. Die Löslichkeit von Bor in β-Zirkonium dürfte bei der oben angegebenen Glühtemperatur gering sein. Die Untersuchung von in Abständen von 1 At% angesetzten Legierungen im Gebiet von 65 bis 75 At% B ergab, daß das Diborid keinen merklichen Homogenitätsbereich besitzt. Die Gitterparameter bleiben mit: $a = 3{,}167$ und $c = 3{,}529$ Å konstant. In Legierungen mit Gehalten zwischen 67 und 100 At% B ließ sich unter diesen Bedingungen nur $ZrB_2 + Bor$ nachweisen.

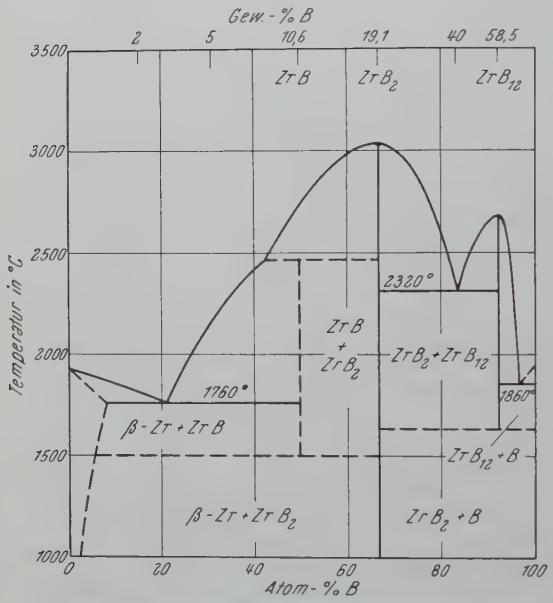


Abb. 1. Vorläufiges Zustandsschaubild des Systems Zirkonium—Bor (nach *F. W. Glaser* und *B. Post, W. Schedler* und eigenen Befunden)

Röntgenogramme von Proben im Bereich Zr—ZrB_2, bei 1800° C geglüht, zeigten neben dem Gitter des Zirkoniums und des Diborids noch das Muster des Monoborids mit B 1-Struktur. Diese Phase tritt auch in geringer Menge in Schmelzproben bei einer analogen Zusammensetzung auf. Als Gitterparameter wurde hiefür 4,647 bis 4,677 Å gefunden. Ohne die Auffassung über die Existenz des B 1-Typs von ZrB von vorneherein in Zweifel zu ziehen, sei bemerkt, daß die Gitterkonstante nahe jener des Carbids ZrC_{1-x} mit: $a = 4{,}695$—$4{,}675$ Å liegt.

In Legierungen mit Gehalten von 70 bis 95 At% B, entweder bei sehr hohen Temperaturen hergestellt (> 1800° C) oder Schmelzproben, tritt tatsächlich noch die von *Glaser* und *Post*[5] beschriebene Phase ZrB_{12} (UB_{12}-Typ) auf. Der dafür ermittelte Parameter stimmt mit 7,408 Å sehr gut mit dem Literaturwert überein. ZrB_{12} konnte jedoch in den bei 1800° C geglühten Legierungen nicht gefunden werden.

Gegenüber dem Vorschlag von *Glaser* berücksichtigt das Diagramm (Abb. 1) folgende Punkte: ZrB_2 hat praktisch keinen beobachtbaren

Homogenitätsbereich. „ZrB" bildet sich peritektisch und ist nur oberhalb ca. 1500° C beständig, was mit den Angaben von *Schedler* im Einklang steht. Der Schmelzpunkt von ZrB_{12} und die Lage der Eutektika auf der Borseite wurden aus der Arbeit *Glaser* übernommen.

Über den Aufbau des Randsystems Zr—C (Abb. 2) wird eingehend noch an anderer Stelle berichtet[14].

Auf Grund der Röntgenuntersuchungen treten im ternären System Zr—B—C bei 1400 °C lediglich ZrB_2, die B 1-Phase und B_4C neben den Komponenten auf[14a]. Die Frage der Stabilisierung von „ZrB" durch Mischphasenbildung mit dem isotypen Monocarbid ist nicht eindeutig zu beantworten; es sieht vielmehr aus, als ob der quasi-binäre Schnitt: ZrB_2 — ZrC-Mk den Dreistoff beherrschen würde. Legierungen innerhalb des Gebietes: α-Zr-Mk—ZrB_2—ZrC-Mk, insbesondere auch auf dem Schnitt: ZrB—ZrC erweisen sich vielfach unter den gewählten Bedingungen dreiphasig und zeigen je nach Zusammensetzung die drei genannten Kristallarten in wechselnden Mengen (Tab. 1).

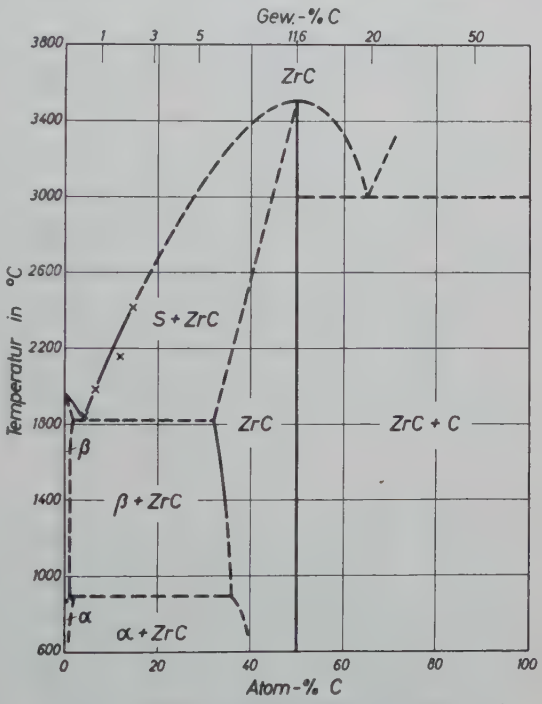


Abb. 2. Vorläufiges Zustandsschaubild des Systems Zirkonium—Kohlenstoff

Das Gefüge eines ZrC-reichen Mischkristalls der B 1-Phase geht aus Abb. 3 hervor. Neben der primären $Zr(C, B)_{1-x}$-Phase sieht man nur ganz wenig Eutektikum: B 1 + α-Zr-Mk.

Ein Vergleich der Gitterparameter vor allem bei 50 At% ZrC verleitet jedoch stark zur Annahme eines homogenen Überganges von ZrC nach „ZrB", obwohl die Proben nicht homogen sind. Die Gitterkonstanten der B 1-Phase liegen nämlich bemerkenswert gut zwischen

[14] *F. Benesovsky* und *E. Rudy*, Planseeber. Pulvermetallurgie **8**, 66 (1960).
[14a] *E. Rudy*,, Diss. Techn. Hochsch. Wien, 1960.

jenen von reinem ZrC und reinem „ZrB". Die Abnahme des Parameters von ZrC in Richtung auf „ZrB" kommt selbst bei 45 At% Zr zum Ausdruck (Tab. 1), weshalb man die gegenüber ZrC (ca. 50 At% C) kleineren Werte nicht ohne weiteres der Defektgitterbildung gemäß ZrC_{1-x} im vorzugsweise binären System: Zr—C zuschreiben kann. Eine ausgedehnte oder gar vollständige Mischphasenbildung kann jedoch mit Rücksicht auf „ZrB" nur in einem begrenzten Temperaturgebiet möglich sein. Indessen spricht gegen den vollkommenen Übergang die Tatsache, daß

Tabelle 1. Gitterparameter der B 1-Phase in Legierungen: Zr—B—C mit 45 und 50 At % Zr

At. % Zr	At. % B	At. % C	Phasen	Gitterparameter in Å
50	47,5	2,5	ZrB_2 + wenig Zr (B, C) Mk	4,667
50	45	5	ZrB_2 + wenig Zr (B, C) Mk + ZrMk	4,668
50	40	10	ZrB_2 + Zr (B, C) Mk	4,675
50	15	35	Zr (B, C) + ZrB_2	4,685
50	10	40	Zr (B, C) + wenig ZrB_2	4,688
50	5	45	Zr (B, C) Mk + Spuren ZrB_2	4,691
50	1,5	48,5	Zr (B, C)	4,691
45	40	15	ZrB_2 + Zr (B, C)	4,668
45	20	35	ZrB_2 + Zr (B, C)	4,689

die B 1-Phase immer relativ scharfe Interferenzen zeigt — es treten auch nie zwei oder mehrere Teilgitter auf. Außerdem nimmt die Menge an ZrB_2 ziemlich systematisch in Richtung auf „ZrB" zu. Bei 2,5 At% B liegt zumindest auf der Zr-reichen Seite von ZrC-haltigen Legierungen zwar noch kein ZrB_2 vor, aber schon bei 5 At% B ist das Diborid röntgenographisch nachweisbar. Der Zerfall einer nur bei hohen Temperaturen beständigen ZrB-reichen B 1-Phase ließe sich allerdings durch eine genügend große Reaktionsgeschwindigkeit verstehen, die durch das hier auftretende, ziemlich tief schmelzende Eutektikum begünstigt wird. So zeigt bereits die Probe mit 50 At% Zr und 15 At% B neben binären B 1-Mischkristallen erhebliche Mengen an Eutektikum mit B 1, ZrB_2 und offensichtlich Zr-Mk (Abb. 4).

Zumindest hat man daher anzunehmen, daß die Löslichkeit von ZrB in $ZrC_{1\ x}$ stark temperaturabhängig ist. Eine röntgenographische Ermittlung des Bereiches $Zr(C, B)_{1-x}$ bei hohen Temperaturen dürfte zudem erschwert sein, weil — wie schon erwähnt — sowohl Defektgitterbildung als auch Kohlenstoff-Bor-Substitution den Parameter verkleinert. Daß Bor vorzugsweise die Lücken füllt, wie man zunächst glauben würde, trifft nicht zu. In diesem Zusammenhang sei vermerkt,

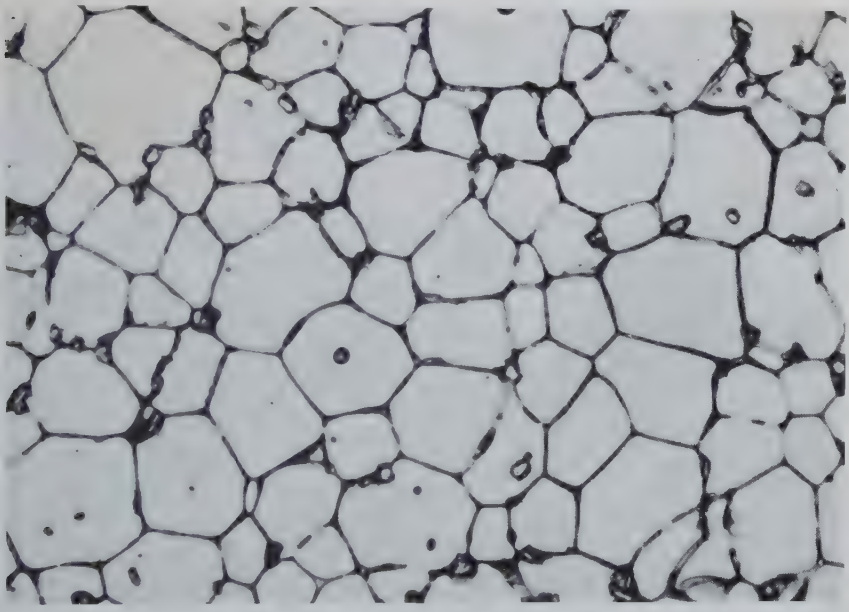


Abb. 3. Gefüge einer Zr—B—C-Legierung mit 67,5 At. % Zr, 2.5 At. % B, 30 At. % C, 500fach
hell: $Zr(C, B)_{1-x}$-Mk, Korngrenze: Eutektikum dieser Kristallart mit α-Zirkonium-Mk

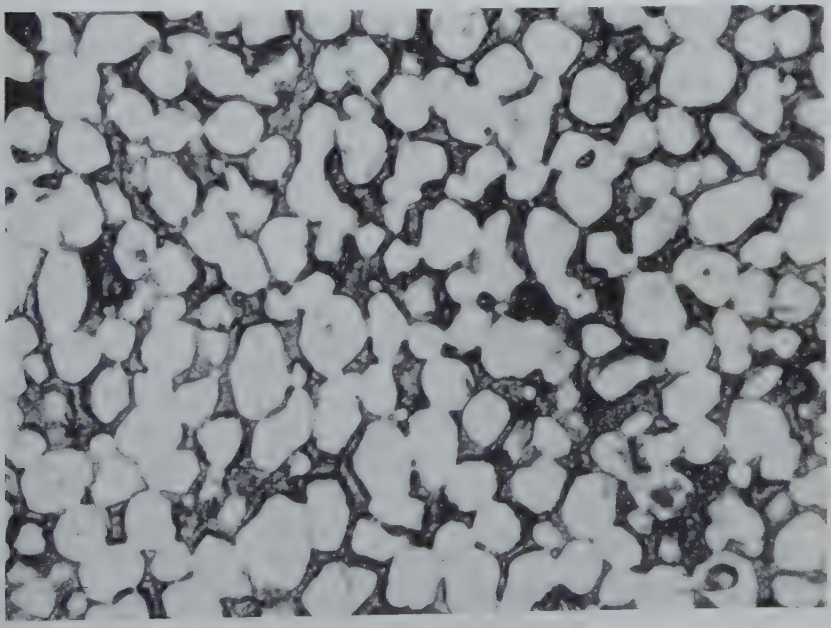


Abb. 4. Gefüge einer Schmelzlegierung mit 50 At. % Zr, 15 At. % B, 35 At. % C
$ZrB_2 + Zr(C,B)_{1-x}$-Mk, 500fach

daß die Gitterkonstante von „ZrB" kleiner ist als jene von ZrC, obwohl Bor einen größeren Radius als Kohlenstoff besitzt, während der ZrN-Parameter wiederum eindeutig kleiner als die beiden genannten ist. Dies ist auffallend, weil das Volumen der Elementarzelle von TiB (FeB-Struktur) eindeutig größer ist als jenes von TiC.

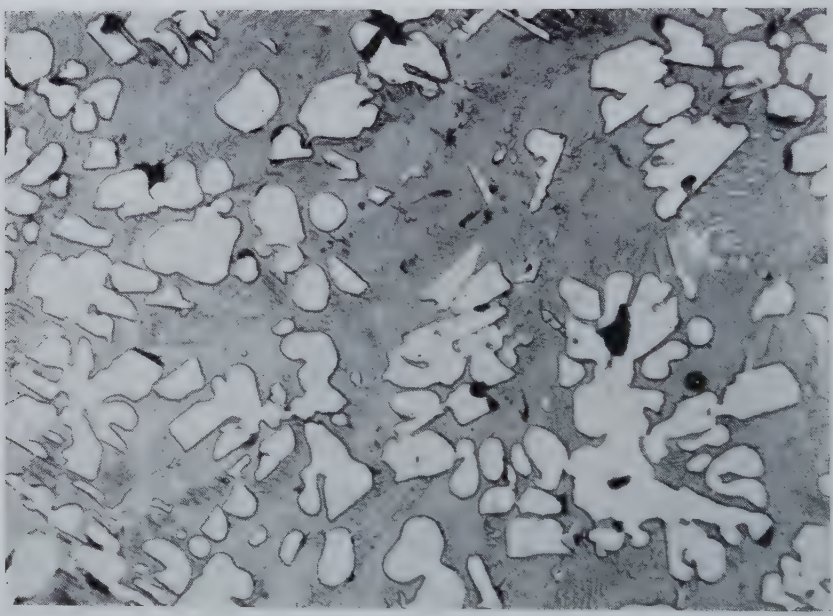


Abb. 5. Gefüge einer geschmolzenen Zr—B—C-Legierung mit 16 At. % Zr, 75 At. % B, 9 At. % C. Hell: ZrB_2, grau: ZrB + B_4C Eutektikum, 500fach

Die Frage der Existenz von „ZrB" und der möglichen Mischphasenbildung soll aber in dem weiter unten folgenden Dreistoff behandelt werden, weil bei diesem System die Parameter im ganzen Bereich von ZrN_{1-x} stets kleiner sind als jene von „ZrB".

Weitere Zweiphasen-Felder sind: ZrB_2—C und ZrB_2—B_4C in Übereinstimmung mit dem Befund bei *Brewer* und *Haraldsen*. ZrB_{12} wird auch im Dreistoff bei 1400° C unterdrückt.

Das Lösungsvermögen von ZrB_2 für Kohlenstoff ist sehr gering. Innerhalb der Fehlergrenze wurde in allen ZrB_2 enthaltenden Legierungen der gleiche Parameter gefunden wie bei reinem Diborid.

Ganz analoge Verhältnisse findet man auch bei Untersuchungen von Schmelzproben. Das Gefüge (Abb. 5) einer Legierung mit 16 At% Zr, 75 At% B und 9 At% C zeigt primär ausgeschiedenes Diborid neben einem Eutektikum: ZrB_2 + B_4C.

System Zr—B—N:

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial diente Zirkoniumhydrid und Bor; der Stickstoff wurde in Form von ZrN bzw. BN eingeführt. Das verwendete ZrN enthielt 12,81% N (ber. 13,3% N) sowie etwas Sauerstoff und hatte eine im Vergleich zu Literaturwerten etwas größere Gitterkonstante von 4,576 Å. Ob dies auf den Sauerstoffgehalt zurückgeht, wurde nicht geprüft. Vom analogen TiN und TiO ist jedenfalls bekannt, daß das Monoxyd eine kleinere Gitterkonstante besitzt als das Nitrid. Das verwendete BN (Elektroschmelzwerk Kempten) war 99prozentig.

Die Herstellung der Proben erfolgte wieder durch Heißpressen, allerdings hier bei etwas niedrigerer Temperatur als bei Zr—B—C, um die Stickstoffverluste klein zu halten. Legierungen im Bereich: Zr—ZrB_2—ZrN wurden aus Zirkoniumhydrid, Bor und ZrN hergestellt; Proben im Gebiet von: ZrB_2 B BN aus Zirkoniumhydrid, Bor und BN und schließlich jene im Felde: ZrN ZrB_2—BN aus ZrN, BN, Zirkoniumhydrid und Bor. Daneben wurde bei den Schnitten: ZrB_2—ZrN und ZrB_2—BN auch von Gemischen aus Zr und BN bzw. ZrN und Bor ausgegangen.

Die Homogenisierungsglühung erfolgte wieder 4 Stdn. bei 1400° C unter Argon. Die Proben, die nur ZrB_2, ZrN, BN und Bor enthielten, wurden 6 Stdn. bei 1900° C unter Argon geglüht und langsam zunächst auf 1400° abgekühlt. Die Gefahr einer Stickstoffabspaltung bei diesen Temperaturen ist in Anbetracht der Stabilität von ZrN noch gering.

Ergebnisse

Es liegen in diesem System weitgehend analoge Verhältnisse vor wie bei: Zr—B—C, wenn man von dem Auftreten des Bornitrids an Stelle von B_4C absieht[14a]. Das Hauptaugenmerk konzentriert sich ebenfalls auf die Mischphasenbildung der B 1-Phase. Es macht sich zwar auch hier die hohe Stabilität des Diborids auf dem Schnitt bei 50 At% Zr bemerkbar, doch, wie beispielsweise der röntgenographische Befund an einer Legierung mit 20 At% B, 30 At% N zu erkennen gibt, ist die Menge des gebildeten ZrB_2 klein. Der Hauptanteil ist hier der Zr(B, N)-Mischkristall. Es steht außer Zweifel, daß zumindest auf der ZrN-Seite eine beachtliche Löslichkeit für ZrB selbst unter den vorliegenden Herstellungsbedingungen gegeben ist. Wenn auch mit zunehmendem Bor-Gehalt auf dem Schnitt: ZrN—ZrB die Menge an Diborid zunimmt und entsprechend α-Zr-Mk auftritt, ist der Gang der Gitterparameter wieder ein eindeutiger (Tab. 2). Trotz der beobachteten Heterogenität liegen die Gitterkonstanten der B 1-Mischkristalle im ternären System bei solchen Werten, daß die Existenz eines geschlossenen Bereiches von ZrN nach ZrB die einfachste Deutung wäre. Der Verlauf der Parameteränderung läßt sich — wie schon bemerkt — im Falle des Zr—B—N-Systems kaum mit einer entsprechenden Erhöhung des Zr-Gehaltes im homogenen Bereich von ZrN erklären; denn im binären System beobachtet

man nur einen mäßigen Unterschied zwischen der Gitterkonstante bei ZrN (50 At% N) und jener bei einer Legierung mit 25 At% N (ca. 35 At% N, Homogenitätsgrenze auf der Zr-reichen Seite bei 1400° C) mit: $a = 4{,}585$ Å. Allerdings erfolgt hier mit wachsendem Zr-Gehalt eine Zunahme. Ähnliche Verhältnisse liegen nach *V. Epelbaum* und *B. Ormont*[15] auch bei VN vor. Aber selbst dann, wenn man eine erhebliche Erweiterung des homogenen Bereiches von Zr(N, B) in Richtung auf Zr-Metall unterstellt, ist man gezwungen, auf Grund von Legierungen mit den Konstituenten: Zr(N, B) + Zr Mk (+ ZrB_2) eine sehr weite Ausdeh-

Tabelle 2. Gitterkonstante der B 1-Phase in Zr-B—N-Legierungen

At. % Zr	At. % B	At. % N	Gitterparameter in Å
50	50	—	$4{,}64_7$*
50	30	20	$4{,}62_4$
50	20	30	$4{,}60_6$
50	10	40	$4{,}58_6$
50	—	50	$4{,}57_6$
65	10	25	$4{,}62_9$
65	5	30	$4{,}61_1$

* Kleinster Wert.

nung der B 1 Phase von ZrN nach ZrB festzulegen. Daß die größten Parameter der B 1-Phase insbesondere bei Legierungen auftreten, die Zr-reicher sind, weist auf eine bevorzugte Löslichkeit von „ZrB" in ZrN wie auch im ZrC nahe dieser Homogenitätsgrenze (Defektgitter) hin. Teilweise kann man damit auch die Parameterwerte der B 1-Phase auf dem Schnitt bei 50 At% Zr deuten, wenn man eine Konode durch den betreffenden Punkt und ZrB_2 zieht. Nichtsdestoweniger verbleibt die beträchtliche Zunahme und der praktisch kontinuierliche Anschluß an den Parameter von „ZrB". Von erheblichem Interesse ist die Tatsache, wonach Bor und Stickstoff in der B 1-Phase austauschen, ja offensichtlich sogar leichter einander substituieren als Bor und Kohlenstoff. Danach sollte eine starke Angleichung des Zustandes der Boratome an jene der Nitridanionen im ZrN-reichen Mischkristall gefolgert werden. Bezüglich des Monoborids „ZrB" lassen sich die meisten Ergebnisse am besten mit der Annahme vereinen, daß diese Hochtemperaturphase bereits im binären System etwas nach der Zr-reichen Seite verschoben auftritt.

Untersuchungen an Schmelzproben ergaben ähnliche Befunde; doch konnte dabei in einer borreichen Schmelzprobe im Gebiet: ZrB_2—BN—B die Phase ZrB_{12} nachgewiesen werden. Auf dem Schnitt: ZrN—BN

[15] *V. Epelbaum* und *B. Ormont*, Acta Physicochim. USSR **22**,3 (1947).

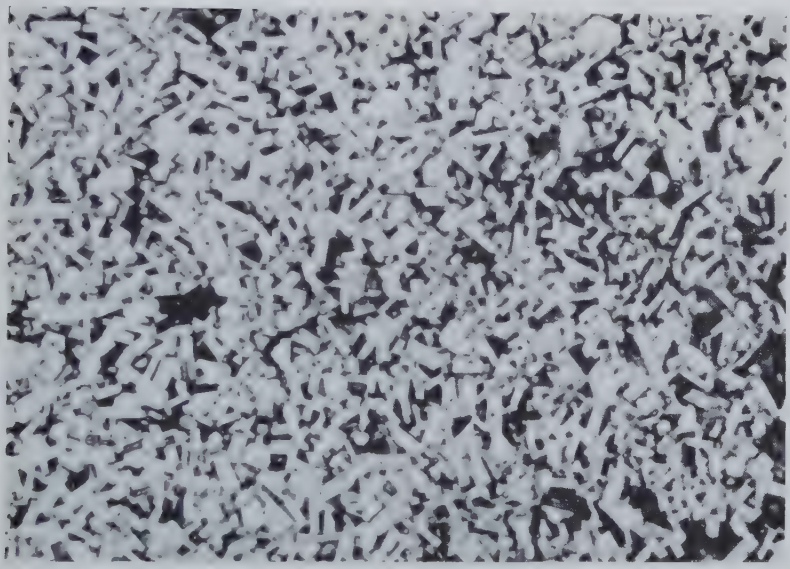


Abb. 6. Gefüge einer Legierung: 50 At. % Zr, 40 At. % B, 10 At. % N, helle, kantige Kristalle: ZrB_2 helle, runde Kristalle: $Zr(B,N)_{1-x}$-Mk; dunkel: Zirkonium-Mk, 600fach

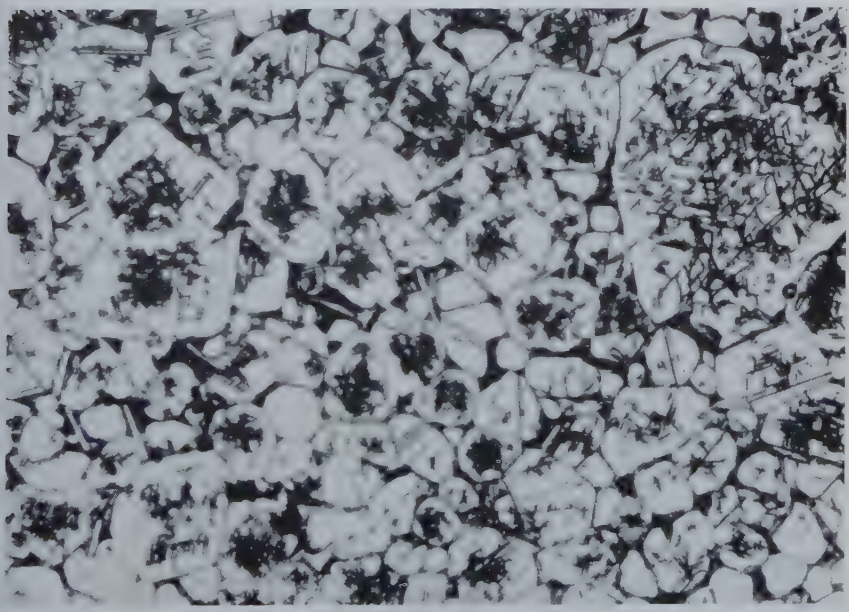


Abb. 7. Gefüge einer Legierung: 65 At. % Zr, 10 At. % B, 25 At. % N, hell: $Zr(N, B)_{1-x}$-Mk dunkel: Zirkonium-Mk, 600fach

wird an solchen Legierungen bevorzugt die Bildung von ZrB_2 beobachtet, welche durch die Reaktion:

$$ZrN + 2\,BN = ZrB_2 + 1\tfrac{1}{2}\,N_2$$

begünstigt ist. Bei 1400° C ist die linke Seite noch stabil, während bei 1600° bereits Stickstoffentwicklung (1 Atm.) einsetzt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von *Brewer* und *Haraldsen*, welche für die Reaktion zu Diborid rd. 1350° C finden.

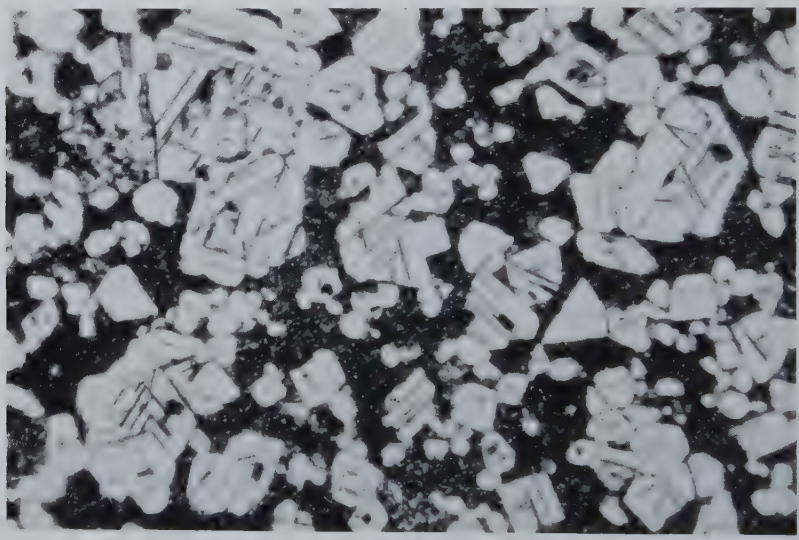


Abb. 8. Gefüge einer Legierung: 75 At. % Zr, 25 At. % N, hell: ZrN_{1-x} dunkel: Eutektikum ZrN_{1-x} + Zirkonium-Mk, 600fach

Das Gefüge einer Probe mit 50 At% Zr, 40 At% B und 10 At% N ist dreiphasig: $Zr(B, N)_{1-x}$, ZrB_2 und Zr-Mk (Abb. 6). Charakteristisch sind die Proben N-reicher Legierungen, von denen im Gefügebild (Abb. 7) ein Beispiel gegeben ist. Die primären $Zr(N, B)_{1-x}$-Mischkristalle zeigen vielfach ein orientiertes System von Rissen, das wie ein Zerfallsgefüge aussieht. Da diese Ausscheidung auch an binären Zr-N-Proben beobachtet wird (Abb. 8), hat man als Ursache hiefür den entweichenden Stickstoff infolge Übersättigung beim Abkühlen anzunehmen.

Über analoge Untersuchungen in den Systemen: Ti—B—C, Ti—B—N, Hf—B—C und Hf-B-N wird in Kürze berichtet.

Diese Arbeit wurde teilweise durch das US-Government, Contract NO DA-91-591-EUC 1009, unterstützt.

Für die Herstellung der Röntgenaufnahmen danken wir Frau *A. Tiles* bestens.

Aufbau und Zunderverhalten von Niob—Bor—Silicium-Legierungen

Von

H. Nowotny, F. Benesovsky, E. Rudy und **A. Wittmann**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien, der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol, und dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1960)

Der Aufbau des Dreistoffes Niob-Bor-Silicium wird bei 1600° C mit Hilfe röntgenographischer und mikroskopischer Methoden ermittelt. Die T 2-Phase sowie die ternäre D 8_8-Phase besitzen einen ausgedehnten homogenen Bereich. Während Silicium in T 2 durch Bor bis annähernd Nb_5SiB_2 substituiert wird, besteht beim D 8_8-Typ eine Gitterauffüllung gemäß Nb_5Si_3B. Oxydationsversuche im Bereich von 400 bis 1200° C zeigen vor allem die Selektivität, indem Nb-Mk bzw. die Nb-Boride bevorzugt in Pentoxyd übergehen. Silicium übt einen stabilisierenden Einfluß auch auf das Bestehen von α-Nb_2O_5 aus. α-Nb_2O_5 tritt als Mischphase mit Anionendefekt auf, wodurch die sogenannte scharfe und diffuse Form erklärt wird. Die Umwandlungstemperatur $\alpha \rightleftarrows \beta$ wird teilweise erheblich oberhalb der von *Goldschmidt* angegebenen beobachtet. Die β-Form wird als M-Modifikation nach *Brauer* identifiziert und relativ häufig nachgewiesen. Die β'-Form erweist sich als *Brauer*sche H-Modifikation und entsteht offensichtlich stufenweise (fast kontinuierlich) aus β-Nb-Oxyd. Auf die Anionendefekt-Bildung wird nachdrücklich hingewiesen.

Einer der hauptsächlichen Nachteile von metallischem Niob im Hinblick auf seine technische Verwendung ist die rasche Oxydation oberhalb 400° C, welche man durch verschiedene Legierungszusätze zu bekämpfen bemüht ist. In der jüngsten Zeit haben sich mehrere Autoren mit diesem Problem beschäftigt[1]. Dabei spielen Untersuchungen über die

[1] Vgl. *G. Brauer* und *H. Müller*, XVI^e Congrès Internat. Chim. Pure Appl. (Paris 1957), Chim. Min., 63.

Natur der Niob-oxyde insbesondere der Niob(V)-oxyde, eine besondere Rolle[2].

Eine Verbesserung des Zunderverhaltens kann durch verschiedene Maßnahmen erreicht werden. Naheliegend ist z. B. ein Siliciumzusatz in Analogie zum System Molybdän—Silicium, bei welchem das Disilicid durch einen glasartigen, dichten und festhaftenden SiO_2-Film geschützt wird. Obwohl Bildung und Aufbau dieser Schutzschichten noch nicht genau bekannt sind, besteht Sicherheit in der Auffassung, daß die Verankerung der Schicht an der Oberfläche der Legierung maßgebend ist[3]. Die im wesentlichen amorphen, hoch SiO_2-haltigen Schichten bleiben, abgesehen vom Zerrieselungsbereich, in weiten Temperaturgrenzen intakt und erleiden offensichtlich keine Umwandlung. Der Vorschlag, schützende Schichten aus oxydierten Borosiliciden aufzubauen, wurde bei Mangan—Bor—Silicium-Cermets verwirklicht[4]. Für den geringen Schutz des Niobs durch sein Oxyd bei Sauerstoffangriff wird in erster Linie die Existenz verschiedener Nb_2O_5-Modifikationen verantwortlich gemacht. Die verschiedenen Formen werden, wie *H. J. Goldschmidt* in der Zwischenzeit fand, durch Zusätze von Bor oder Silicium bzw. deren Oxyde in ihrer Stabilität beeinflußt[5].

In Fortsetzung der Arbeiten über Borosilicide[6, 7, 8] hochschmelzender Metalle aus der 4a- bis 6a-Gruppe des Periodensystems wurde der Aufbau des Dreistoffes Niob-Bor-Silicium an Hand von rund 200 Legierungen mit Hilfe von Röntgenaufnahmen und Gefügeuntersuchungen ausführlich studiert. Ferner prüften wir die Oxydationsbeständigkeit unter verschiedenen Bedingungen an Normalatmosphäre im Temperaturbereich von 400 bis 1200° C. Die Oxydationsprodukte untersuchten wir ebenfalls röntgenographisch.

Die Randsysteme: Niob—Bor, Niob—Silicium und Bor—Silicium

Über die Paare Niob—Bor und Niob—Silicium liegen ziemlich genaue Daten vor. Ein Zustandsdiagramm des Systems Nb—B stammt von *H. Nowotny, F. Benesovsky* und *R. Kieffer*[9]. Darin wurde die Existenz folgender

[2] *G. Brauer*, Z. anorg. Chem. **248**, 1 (1941).

[3] *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Powder Metallurgy **2**, 145 (1958).

[4] *J. A. Stavrolakis, H. N. Barr* und *H. H. Rice*, Bull. Amer. Ceram. Soc. **35**, 47 (1956).

[5] *H. J. Goldschmidt*, J. Inst. Metals **87**, 235 (1958).

[6] *H. Nowotny, E. Dimakopoulou* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. **88**, 180 (1957).

[7] *H. Kudielka, H. Nowotny* und *G. Findeisen*, Mh. Chem. **88**, 1048 (1957).

[8] *H. Nowotny, E. Piegger, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **89**, 611 (1958).

[9] *H. Nowotny, F. Benesovsky* und *R. Kieffer*, Z. Metallkde. **50**, 417 (1959).

Kristallarten bestätigt: Nb_3B_2[10], NbB[11, 12], Nb_3B_4[11, 12], NbB_2[12, 13] und gefunden, daß das Mono- und das Diborid kongruent, die beiden anderen Boride inkongruent schmelzen. Lediglich das Diborid besitzt einen ausgedehnten, stark temperaturabhängigen Bereich.

Über das System Nb—Si besteht ein von *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *H. Schmid*[14] aufgestelltes Zustandsdiagramm sowie eines von *A. G. Knapton*[15], das sich nur bezüglich der Kristallart Nb_4Si unterscheidet. Diese Phase wurde auch von *L. Brewer* und *O. Krikorian*[16] nicht beobachtet und dürfte nur in Schmelzproben auftreten. Nb_5Si_3 tritt sowohl im T 1- wie im T 2-Typ auf, wobei T 2 als Tieftemperaturmodifikation und T 1 als Hochtemperaturform oberhalb 2000° C angeführt wird[17, 18]. Nb_5Si_3 und $NbSi_2$ schmelzen kongruent; das von *A. G. Knapton* beobachtete Nb_4Si soll dagegen inkongruent schmelzen. *G. V. Samsonov, V. S. Neschpor* und *V. A. Ermakowa*[18a] konnten alle früher angegebenen Verbindungen, einschließlich der ternären D 8_8-Phase, bestätigen. Das Nb_4Si, für welches sie Strukturvorschläge machen, soll aber unzersetzt schmelzen.

Bezüglich des Paares Bor—Silicium besteht einheitliche Auffassung, daß ein Borsilicid auftritt[19]. Gesichert ist durch eine Arbeit von *C. F. Cline*[20] die Existenz der Kristallart B_6Si, die in Form von Einkristallen isoliert und röntgenographisch untersucht wurde. Ihr Schmelzpunkt wird mit 1950° C angegeben. Hinsichtlich weiterer Daten über die Borsilicide B_6Si und B_3Si sei auf die Literatur verwiesen[21, 22, 23]. Vor ganz kurzer Zeit wurde auch ein B_4Si beschrieben[23, 24].

---

[10] *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **89**, 220 (1958).

[11] *L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 173 (1951).

[12] *L. H. Andersson* und *R. Kiessling*, Acta Chem. Scand. **4**, 160 (1950).

[13] *J. T. Norton, H. Blumenthal* und *S. J. Sindeband*, J. Metals **1**, 749 (1949).

[14] *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *H. Schmid*, Z. Metallkde. **47**, 247 (1956).

[15] *A. G. Knapton*, Nature [London] **175**, 730 (1959).

[16] *L. Brewer* und *O. Krikorian*, J. Electrochem. Soc. **103**, 38 (1956).

[17] *E. Parthé, H. Nowotny* und *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 385 (1955).

[18] *E. Parthé, B. Lux* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **86**, 859 (1955).

[18a] *G. V. Samsonov, V. S. Neschpor* und *V. A. Ermakowa*, Zhurn. Neorg. Chim. **3**, 868 (1958).

[19] *H. Moissan* und *A. Stock*, C. r. Acad. Sci. Paris **131**, 139 (1900).

[20] *C. F. Cline*, Nature [London] **181**, 476 (1958) und J. Electrochem. Soc. **106**, 322 (1959).

[21] *G. V. Samsonow* und *V. S. Latyschewa*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **105**, 499 (1955).

[22] *M. A. Gurewitsch, W. A. Epelbaum* und *B. F. Ormont*, Zhurn. Neorg. Chim. **2**, 206 (1957).

[23] *E. Colton*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1002 (1960).

[24] *C. F. Cline* und *D. E. Sands*, Nature [London] **185**, 456 (1960).

Nach *H. Nowotny, B. Lux* und *H. Kudielka*[25] treten im Dreistoffsystem Nb—B—Si zwei ternäre Phasen D 8_8 und T 2 auf, deren Lage seinerzeit nicht näher bestimmt wurde.

Herstellung der Proben

Diese erfolgte sowohl durch Normal- und Drucksinterung als auch durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Lichtbogen unter Schutzgas[9]. Als Ausgangsstoffe dienten: Niobhydrid, hergestellt durch Hydrieren von Niobspänen aus vakuumgesinterten Niobstäben höchster Reinheit; Bor der Fa. Norton Comp., Worcester, mit > 96% B; Silicium der Fa. Péchiney, St. Jean de Maurienne, mit 99,9% Si.

Ergebnisse

Durch Pulveraufnahmen von heißgepreßten Nb-Si-Proben konnte im Gebiet um 20 At.% Si stets nur Niob bzw. ein Niob-Mischkristall sowie T 2 (Nb_5Si_3) gefunden werden, während eine geschmolzene Probe[26] tatsächlich die von *A. G. Knapton*[15] angegebene, zu Ta_4Si isotype Struktur von Nb_4Si zeigt. Es muß angenommen werden, daß diese Niobreiche Phase entweder nur bei höheren Temperaturen beständig ist oder durch geringe Metalloidmengen zugunsten von α-Nb + T 2 zurückgedrängt wird. Im System Niob—Bor konnten die früheren Befunde bestätigt werden[9–12]. Der Homogenitätsbereich der NbB_2-Phase wurde bei 1600° C erneut geprüft und zu 65 bis 70 At% B bestimmt (Abb. 1).

Im Dreistoffsystem Niob—Bor—Silicium herrscht, wie die zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse in Abb. 2 erkennen läßt, im Gebiet Nb-Nb_5Si_3-NbB_2 die T 2-Phase vor, welche einen erheblichen Homogenitätsbereich besitzt. Ein teilweiser Austausch von Silicium durch Bor unter Gitterverkleinerung wurde bereits früher nachgewiesen[25]. Die Untersuchung der Proben auf dem Schnitt Nb_5Si_3-Nb(5)B(3) mit 10 bzw. 21,5 At.% B ergibt praktisch reines T 2 mit veränderlichen Gitterparametern (Tab. 1). Die Streuungen rühren von geringfügigen Konzentrationsverschiebungen her. Entsprechend der Substitution von Silicium durch Bor nehmen die Gitterparameter merklich ab; das Achsenverhältnis c/a steigt mit zunehmendem Borgehalt. Dies gibt sich am deutlichsten aus der Lage der Interferenzen (310) und (006) zu erkennen, welche mit zunehmendem Verhältnis B/Si zusammenrücken. Der Austausch Si/B dürfte über 1:1 hinaus gegen Nb_5SiB_2 erfolgen; die Frage, wie weit der T 2-Typ, entsprechend dieser Zusammensetzung, geordnet ist, läßt sich nicht eindeutig entscheiden. Man kann aber die gleichartigen Verhältnisse bei Mo_5SiB_2 (T 2) heranziehen[6]. Nach *B. Aronsson*[27] ist

[25] *H. Nowotny, B. Lux* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. **87**, 447 (1956).
[26] Die Schmelzprobe wurde freundlicherweise von den Herren Dr. G. *A. Geach* und Dr. *A. G. Knapton* zur Verfügung gestellt.
[27] *B. Aronsson*, Acta Chem. Scand. **12**, 31 (1958).

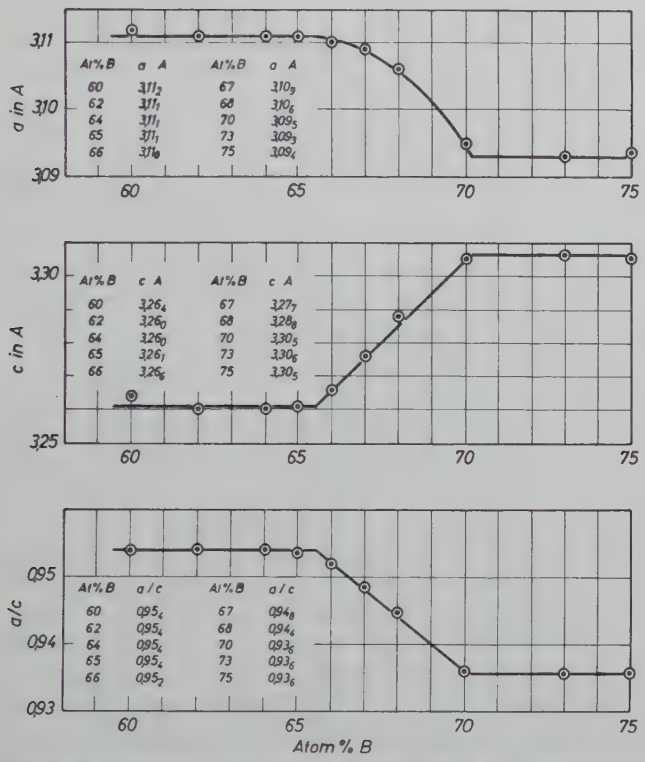


Abb. 1. Gang der Gitterparameter von NbB_2 in Abhängigkeit von der Bor-Konzentration

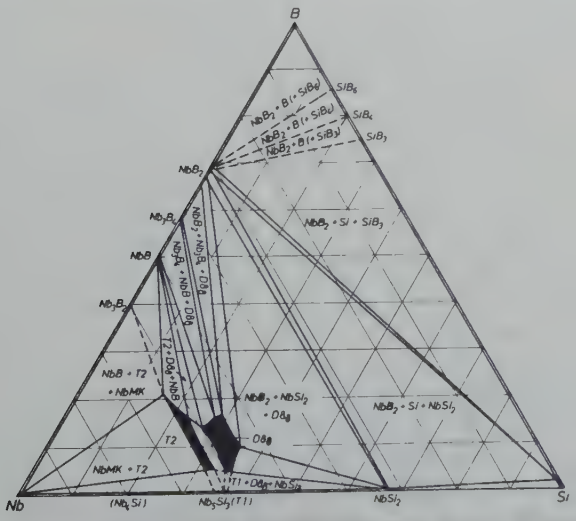


Abb. 2. Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoff: Niob—Bor—Silicium (Schnitt bei 1600° C)

eine geordnete Verteilung der B- und Si-Atome wahrscheinlich. Die Intensitäten für eine Legierung gemäß Nb_5SiB_2 entsprechen vollkommen jenen von Mo_5SiB_2. Da über die Löslichkeit von Bor und Silicium in Niob nichts Näheres bekannt ist und auch die Temperaturen nicht völlig einheitlich waren, ist die Lage der Konode für Legierung 74/15/11 mit den kleinsten Gitterparametern und damit der Borgehalt in der T 2-Phase unsicher.

Tabelle 1. Gang der Gitterparameter der T 2-Phase

Nb	B	Si [in At. %]	a [Å]	c [Å]	c/a
62,5	0,0	37,5	$6{,}58_3$	$11{,}9_0$	$1{,}80_9$
70,0	3,0	27,0	$6{,}48_1$	$11{,}8_5$	$1{,}82_8$
62,0	10,0	28,0	$6{,}38_5$	$11{,}6_8$	$1{,}83_2$
61,5	21,5	17,0	$6{,}29_4$	$11{,}6_6$	$1{,}85_3$
60,0	30,0	10,0	$6{,}26_4$	$11{,}6_4$	$1{,}85_8$
70,0	15,0	15,0	$6{,}26_6$	$11{,}6_2$	$1{,}85_6$
74,0	15,0	11,0	$6{,}23_0$	$11{,}5_9$	$1{,}86_2$

Tabelle 2. Gang der Gitterparameter der D 8_8-Phase

Nb	B	Si [in At. %]	a [Å]	c [Å]	c/a
48,5	22,5	29,0	$7{,}58_8$	$5{,}26_4$	$0{,}693_4$
54,5	12,5	33,0	$7{,}57_9$	$5{,}26_5$	$0{,}694_4$
62,0	4,0	34,0	$7{,}55_4$	$5{,}24_7$	$0{,}694_3$
57,0	10,5	32,0	$7{,}57_3$	$5{,}28_8$	$0{,}694_0$

Die D 8_8-Phase ist eine weitere Kristallart mit ausgedehntem homogenen Bereich und zeichnet sich, wie bereits früher beobachtet, im Gegensatz zur T 2-Struktur durch einen Einlagerungstyp aus. Das Gitter vergrößert sich infolge Boraufnahme. Das Homogenitätsgebiet erstreckt sich demnach vorzugsweise von Nb_5Si_3 in Richtung auf Bor. Bei 5 At.% Bor findet man auf dieser Konjugationslinie fast nur mehr die D 8_8-Kristallart neben ganz wenig T 2. Der Gang der Gitterparameter ist aus Tab. 2 deutlich erkennbar. Das homogene Feld dieser Kristallart erstreckt sich teilweise auch in Richtung wechselnder Niob-Silicium-Gehalte. So ist z. B. die Legierung 57,5/10,5/32,0 praktisch einphasig mit D 8_8-Struktur. In Richtung nach höheren Metallgehalten wachsen die Gitterparameter durch Austausch. Während früher das wechselnde Verhältnis in der Zusammensetzung der D 8_8-Phase in erster Linie vom Standpunkt der Substitution geprüft wurde, fand später *B. Aronsson*[27], daß die im D 8_8-Typ vorhandenen Hohlräume geeignet sind, kleine Metalloidatome aufzunehmen. Der Austausch macht sich hier also in der Richtung Niob-Silicium bemerkbar, indem das gegenüber Niob kleinere Siliciumatom zu einer Verkleinerung der Zelle führt. Das Achsen-

verhältnis c/a nimmt mit ansteigendem Bor- und Siliciumgehalt ab. Ansätze einer zweiten Reihe von Legierungen zeigen bis 25 At.% Bor und 25 At.% Silicium fast reine, aufgeweitete D 8_8-Phase. Die Auffüllung geht demnach ähnlich weit, wie bei der analogen Kristallart im Dreistoff Cr—Si—B beobachtet wurde[8]. Das Existenzgebiet reicht also bis nahe der Zusammensetzung MeX (X = B + Si).

Die Gleichgewichte von D 8_8 + T 2, D 8_8 + NbB, D 8_8 + Nb_3B_4, D 8_8 + NbB_2 sowie T 2 + NbB sind einwandfrei auf Grund entsprechender 2- bzw. 3-phasiger Legierungen ermittelt worden. Nb_3B_2 wird ähnlich wie Nb_4Si bei der gewählten Darstellungsweise unterdrückt. Ebenso tritt die Nb_5Si_3 (T 1)-Phase nicht auf, ausgenommen in stark abgeschreckten Proben. Diese Kristallart wurde in früheren Untersuchungen im Gegensatz zu Ta_5Si_3 (T 1) als Hochtemperaturmodifikation angesehen. Es ist auffallend, daß bei Niob-Überschuß sofort T 2 gebildet wird, während bei Niob-Unterschuß, z. B. im Gebiet Nb_5Si_3 + $NbSi_2$ oder auf der Linie Nb_5Si_3-B, die Kristallart T 1 offensichtlich leicht erhalten werden kann. Bevorzugt, jedoch nicht ausschließlich, bildet sich T 1 bei Schmelzproben, was wohl wiederum auf seine Existenz bei hohen Temperaturen hinweist. In jedem Falle findet man Legierungen mit: T 1 + D 8_8, T 1 + $NbSi_2$ bzw. das Dreiphasenfeld T 1 + D 8_8 + $NbSi_2$. Dazu kommt noch, daß in unmittelbarer Nähe von Nb_5Si_3 reines T 2 nicht angetroffen wird. Bei Proben, die auf der Linie Nb_5Si_3-Nb(5)B(3) bis etwa 10 At.% Bor liegen, beobachtet man nach Heißpressen und Schmelzen stets T 1 + T 2, doch tritt T 1 neben T 2 auch in einer Reaktionsprobe (kalt vorgepreßt) auf. Andrerseits kann auch D 8_8 + T 2 auf diesem Schnitt beobachtet werden, was offensichtlich auf geringe Konzentrationsverschiebungen zurückgeht. Diesen Verhältnissen wurde im Diagramm (Abb. 2) Rechnung getragen, indem die Umwandlungstemperatur, welche von *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *H. Schmid*[14] mit etwa 2000° C angegeben wurde, im Dreistoff nach tiefen Temperaturen verlagert wird (1600° C, entsprechend dem Schnitt). Auf diese Weise wäre ein Stabilisator für T 2, z. B. Bor, überflüssig. Man muß aber annehmen, daß das Gebiet von T 2 vom binären System aus ein Stabilitätsminimum durchläuft — infolge der Konkurrenz mit D 8_8 — und erst durch die Silicium-Bor-Substitution, insbesondere durch die Aufrichtung einer Ordnungsphase ab etwa 5 At.% Bor, in Erscheinung tritt. Der Bereich wurde daher in Abb. 2 strichliert eingezeichnet.

Im Falle von Ta_5Si_3 wird durch Zusatz von Bor nicht nur die D 8_8-Phase, sondern auch die T 2-Phase gebildet[25]. Auch im System Vanadin-Silicium ist die reine binäre Phase V_5Si_3 vom T 1-Typ, während T 2 erst bei erheblichem Ersatz von Silicium durch Bor entsteht. Noch ausgeprägter ist das analoge Verhalten in der 6 a-Gruppe, worauf schon früher hingewiesen wurde[6].

Durch Hochtemperaturaufnahmen konnte bis jetzt keine völlige Klärung des Sachverhaltes erzielt werden. Bei der Ta_5Si_3 (T 1)-Phase tritt bei etwa 950° C eine teilweise Umwandlung in T 2 ein. In Proben, bestehend aus Nb_5Si_3 (T 1), verschwand beim Erhitzen auf 900° C diese Kristallart weitgehend, doch lag neben neugebildetem T 2 noch eine weitere, nicht identifizierte Phase vor. Bei diesen Versuchen spielten aber möglicherweise geringe Mengen an Sauerstoff (aus der *Mark*-Kapillare) eine Rolle.

Ein Austausch von Bor durch Silicium bzw. dessen Löslichkeit in NbB besteht nur in sehr geringem Maße. Man erkennt zwar eine ganz schwache Zunahme des Volums, doch beträgt diese nur etwa 0,1%. Bei Nb_3B_4 ist keinerlei Homogenitätsbereich zu beobachten. Ebenso beschränkt sich der homogene Bereich von NbB_2 praktisch nur auf das Randsystem Nb-B (Abb. 1).

Auf Grund von 2-phasigen Legierungen: $NbSi_2 + NbB_2$, D 8_8 + + $NbSi_2$, $NbB_2 + Si$ sowie 3-phasigen Proben: D $8_8 + NbB_2 + NbSi_2$ und $NbB_2 + NbSi_2 + Si$ ist das Feld Nb_5Si_3-NbB_2-Si des Zustandsdiagramms (Abb. 2) eindeutig festgelegt. Allerdings fehlt noch die Aufklärung der Verhältnisse in der Bor-Ecke.

Die Existenz des T 2-Typs bei Silicoboriden setzt sich, wie *B. Aronsson* und *G. Lundgren*[28] gefunden haben, in der 7 a- und 8 a-Gruppe fort, wo ebenfalls die D 8_8-Struktur, bei Fe-B-Si auch die T 1-Phase auftritt. Nun ist bei Mangan-Silicium und Eisen-Silicium die D 8_8-Phase offensichtlich eine rein binäre, während bei Eisen-Bor-Silicium die T 1-Phase bei geringen, die T 2-Phase bei hohen B/Si-Verhältnissen vorkommt. Diese Autoren gelangten zu dem Ergebnis, daß beim analogen System Co—B—Si nur die T 1-Phase $Co_{4,9}Si_2B$ besteht, wobei wiederum das Verhältnis B/Si niedrig ist.

Demnach sieht man auch hier die Tendenz, daß die Bildung von T 2 ganz allgemein erst durch mehr oder weniger starken Austausch Si/B bedingt ist. Auffallend ist der bei weitem größte homogene Bereich von $Nb_5(Si, B)_3$-T 2. Im allgemeinen sind die übrigen T 2-Phasen nur innerhalb eines geringen Konzentrationsbereiches beständig. Nach Abschluß der Untersuchungen über das analoge System Tantal—Bor—Silicium soll die Frage der Me_5X_3-Phasen eingehend erörtert werden.

Das Zunderverhalten von Niob-Bor-Silicium-Legierungen

Die Legierungen wurden sowohl in Pulverform wie auch als Preßlinge einer Oxydation in normaler Atmosphäre unterworfen. Zu diesem Zwecke befanden sich die Proben in Korundtiegeln in einem Muffelofen je zwei Stunden im Temperaturbereich von 400 bis 1200° C.

[28] *B. Aronsson* und *G. Lundgren*, Acta Chem. Scand. **13**, 433 (1959).

Hinsichtlich der bei der Oxydation entstehenden Reaktionsprodukte ist die Meinung verschiedener Autoren alles andere als einheitlich. Niob, das in Pulverform bereits bei 300° C zu oxydieren beginnt, gibt zur Bildung von verschiedenen Formen des Nb_2O_5 Anlaß. Nach *G. Brauer*[2] tritt das Pentoxyd in drei Modifikationen (T, M, H) auf, wobei als Umwandlungstemperaturen etwa 900 bzw. 1100° C angegeben werden. Diese Ergebnisse beziehen sich auf Proben, bei welchen unmittelbar von Nb_2O_5 ausgegangen wurde. *H. Inouye*[29], der die Oxydation von Niob-Metall studierte, sowie *A. V. Lapitsky* und Mitarbeiter[30] haben obige Umwandlungstemperaturen angezweifelt.

Die Oxydation von Niob durch Sauerstoff unter erhöhtem Druck wurde von *D. W. Bridges* und *W. M. Fassell*[31] untersucht. Diese Autoren fanden im Gebiet zwischen 400 und 800° C ein Oxyd, das sich als Tieftemperaturform nach *Brauer* identifizieren läßt. Bei der Prüfung der Oxydationsgeschwindigkeit von Niob-Metall beobachteten *E. A. Gulbransen* und *K. F. Andrew*[32] bei 550 und 700° C ein Oxyd, das der *Brauer*schen T-Form bis auf geringfügige Abweichungen in den Netzebenenabständen entspricht. Von *F. Holtzberg*, *M. Berry* und *M. Berkenblit*[33] wurden nur zwei Nb_2O_5-Modifikationen nachgewiesen. Eine dritte Form wird von diesen Autoren als metastabile Kristallart angesehen. Sie machen auch auf die Tatsache aufmerksam, wonach in der einen Form (offensichtlich die Tieftemperaturform) neben scharfen Interferenzlinien stets diffuse auftreten und nehmen deshalb eine zweidimensionale Zwischenstruktur (stacking faults) an. *G. Brauer* und *H. Müller*[1] beschreiben Oxydationsversuche an Niob-Metall und gelangen zur Auffassung, daß Nb_2O_5 auch in amorpher Form auftreten kann, d. h. sich einem Nachweis durch Pulveraufnahmen mehr oder weniger entzieht. Tatsächlich spielt bei der Frage des Zunderschutzes von Niob auch sein Oxyd, die Natur desselben, also Art der Kristallinität sowie Dichte und Verankerungsmöglichkeit auf dem Metall (epitaxes Wachstum) eine entscheidende Rolle. Die in verschiedenen Arbeiten angeführte Erscheinung der anomalen Temperaturabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit im Bereich von etwa 600 bis 650° C weist auf diesen Umstand hin[34, 35].

[29] *H. Inouye*, US Atomic Energy Commission Publ. 1953 (ORNL-1565).
[30] *A. V. Lapitsky*, *Y.* und *P. Simanow* und *E. I. Jarembasch*, J. Phys. Chem. **26**, 56 (1953).
[31] *D. W. Bridges* und *W. M. Fassell*, J. Electrochem. Soc. **103**, 325 (1956).
[32] *E. A. Gulbransen* und *K. F. Andrew*, J. Electrochem. Soc. **105**, 4 (1958).
[33] *F. Holtzberg*, *A. Reisman* und *M. Berkenblit*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2039 (1957).
[34] *B. B. Argent* und *B. Phelps*, J. Inst. Metals **88**, 301 (1959).
[35] *D. W. Aylmore*, *S. J. Gregg* und *W. B. Jepson*, J. Electrochem. Soc. **107**, 495 (1960).

Mit der Frage der Niob-Oxyde beschäftigen sich auch *H. Schäfer*, *A. Dürkop* und *M. Jori*[36], die insbesondere das Mischverhalten mit Ta_2O_5 untersuchen. Das dort als *Brauer*sche M-Form bezeichnete Strichdiagramm entspricht jedoch nicht jenem in der Originalarbeit[2]. Dadurch kommt in die an sich erhebliche Unklarheit, welche bezüglich der Modifikationen des Nb_2O_5 besteht, eine zusätzliche Konfusion.

Vor kurzem wurden von *M. W. Shafer* und *R. Roy*[37] vier Formen von Nb_2O_5 beschrieben, wovon zwei mit schon früher in der Literatur angegebenen übereinstimmen. Bei hohen Temperaturen und Wasserdampfdrucken besteht zwischen 380 und 1060° C eine gut kristallisierte Form II, die möglicherweise mit der M-Form nach *Brauer* identisch ist. Die Hochtemperaturform (I-tief) geht zudem in eine sehr ähnliche, genetisch verwandte Modifikation bei 1285° C über (I-hoch). Sowohl bei *Shafer* und *Roy* einerseits als auch bei *H. J. Goldschmidt*[5] andrerseits wird eine irreversible Umwandlung von α-Nb_2O_5 (entspricht der T-Modifikation nach *Brauer*) in β-Nb_2O_5 (H-Form nach *Brauer*) beobachtet. Die Bezeichnung α-Nb_2O_5 bzw. β-Nb_2O_5 wurde von *Goldschmidt* eingeführt und auch von *B. B. Argent* und *B. Phelps*[34] verwendet, welche neuerdings die Oxydation von Niob-Metall geprüft haben. Sie schließen sich bei der Deutung ihrer Ergebnisse im wesentlichen an *Goldschmidt* an. Das unterschiedliche Verhalten hinsichtlich der Natur des gebildeten Oxydes und der Umwandlungstemperaturen hängt zweifellos mit der Anwesenheit von Mineralisatoren bzw. geringen Mengen an Begleitern zusammen. So dürfte insbesondere die Gegenwart von Niob-Metall bzw. eines seiner Suboxyde zu einem anderen Mechanismus und zu anderen Nb_2O_5-Modifikationen führen als beispielsweise die Oxydation amorpher oder hydrothermal hergestellter Pentoxyde. Im Sinne eines solchen Stabilisators für α-Nb_2O_5 wirken nach *Goldschmidt* Zusätze von Silicium zu Niob-Metall.

Tab. 3 gibt eine Aufstellung der von uns untersuchten Legierungen einschließlich Aufbau und Oxydationsprodukte.

Die T-Form (α-Nb_2O_5) ist bei der Mehrzahl der Autoren[5, 29, 38, 39] und vermutlich auch bei *Bridges* und *Fassell*[31] identisch. Dabei ist zu bemerken, daß *R. B. Hahn*[39] dieses Produkt durch Verbrennen von Niob bei 1000° C erhielt. Wie bereits von *Goldschmidt* beobachtet, tritt die irreversible Umwandlung der α-Form in das bei höherer Temperatur beständige Oxyd innerhalb eines weiten Temperatur- und Zeitintervalls auf. Diese Umwandlung wird nach diesem Autor durch die Gegenwart von Bor und Silicium beeinflußt. Nach den oben angeführten Ergeb-

[36] *H. Schäfer*, *A. Dürkop* und *M. Jori*, Z. anorg. Chem. **275**, 289 (1954).
[37] *M. W. Shafer* und *R. Roy*, Z. Krist. **110**, 241 (1958).
[38] *L. K. Frevel* und *H. W. Rinn*, Analyt. Chem. **27**, 1329 (1955).
[39] *R. B. Hahn*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5091 (1951).

nissen (s. Tab. 3) erkennt man erstens, daß die Oxydation bei 500° C bereits deutlich einsetzt, jedoch selektiv, indem nicht jede Kristallart in gleichem Maße erfaßt wird. Wie früher berichtet[9], zeigen die Niobboride keinerlei günstiges Zunderverhalten. Tatsächlich verschwinden neben dem Nb-Mischkristall die reinen Boridphasen bevorzugt. Beispiele solch selektiver Oxydationen sind die Legierungen 11 R, wo Nb_3B_4 und NbB_2 oxydieren, während D 8_8 bei 800° C zurückbleibt oder Legierung 15 R, bei welcher NbB und Nb-Mischkristall verschwinden. Dagegen ist T 2 noch bei 800° C, in Spuren selbst bei 1000° C nachweisbar. Gut beständig sind vor allem Proben, die D 8_8, $NbSi_2$ oder Silicium enthalten. Die schützende Wirkung von Silicium geht vor allem aus Probe 27 (NbB_2 + Si + B_6Si)[40] hervor. Soweit α-Nb_2O_5 bei 600° C gebildet wird, stimmt der Befund mit den Untersuchungen *Goldschmidts* überein.

Die Interferenzen von α-Nb_2O_5 zeigen mit zunehmender Temperatur geringe Veränderungen. So sieht man bei 600° C meist „diffuse" Röntgenlinien, während ab 800° C durchweg scharfe Interferenzen zu erkennen sind. Dies steht in Übereinstimmung mit den kürzlich gegebenen Daten von *Argent* und *Phelps*. Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß dies nicht ohne weiteres auf eine Rekristallisation zurückgeführt werden kann. Eine genaue Betrachtung der Linien zeigt nämlich, daß die relativ starken Interferenzen bei d = 3,93 und 1,96 Å von Beginn an wesentlich schärfer sind als andere, wie z. B. die Liniengruppe bei d = 3,15 und 2,46 Å. Tatsächlich erkennt man, daß die Streuung bei diesen Winkeln jeweils ein Dublett betrifft. So findet man bei der Probe 20 R (800° C) ganz deutlich diese Dubletts (Abb. 3a), während beispielsweise die Probe 27 R, obwohl bei 1000° C oxydiert, praktisch noch keine Dublettaufspaltung zeigt (Abb. 3b). Daneben gibt es eine Reihe von α-Nb_2O_5-Pulvern, welche etwa zwischen diesen beiden Extremfällen liegen. Man kann daher annehmen, daß bereits die Tieftemperaturform α-Nb_2O_5 einen homogenen Bereich besitzt, der durch Sauerstoffdefektbildung geregelt wird. Für das Bestehen der Anionendefekte sprechen auch die Beobachtungen von *G. Grube* und *M. Flad*[41], die einen homogenen Bereich von $Nb_2O_{4,8}$—Nb_2O_5 vorschlagen. Eine Erklärung für das gleichzeitige Auftreten von scharfen und diffusen Reflexen, z. B. durch die Annahme laminardifformer Kristallite oder eindimensionaler Fehlordnung u. ä. kann ausgeschlossen werden, weil der Gang des jeweiligen Dubletts eindeutig ist. *Argent* und *Phelps* beschreiben auch das Aussehen von α-Nb_2O_5 bis 650° C mit cremefarben, während höher geglühtes α-Nb_2O_5 eine hellgraue Farbe aufweisen soll. In letzterem Falle sind die Linien scharf.

[40] B_6Si wurde röntgenographisch in dieser Probe nicht identifiziert, sollte aber vorhanden sein.

[41] *G. Grube* und *M. Flad*, zitiert bei *O. Kubaschewsky* und *J. A. Catterall*, „Thermodynamic Data of Alloys", Pergamon Press, London 1956, 166.

Das System mit Dublettaufspaltung, das sogenannte „scharfe" System, ist auch mit dem von *Brauer* angegebenen Diagramm identisch, ebenfalls mit jenem von *Inouye* sowie von *Bridges* und *Fassell*. Dagegen entsprechen die „diffusen" Diagramme offensichtlich den Angaben bei *Hahn* sowie *Frevel* und *Rinn*.

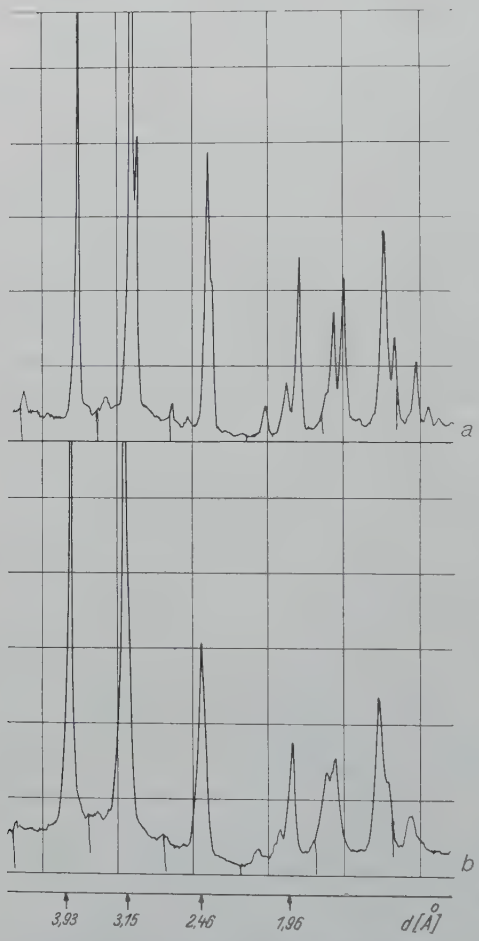


Abb. 3. Zählrohraufnahmen der „scharfen" und „diffusen" Form von α-Nb_2O_5 (CuK_α-Strahlung). Aufnahme a ist etwas nach rechts verschoben

Eine zweite Möglichkeit der Deutung besteht in der viel weniger wahrscheinlichen Annahme zweier Formen von α-Nb_2O_5, die sich allerdings nur geringfügig unterscheiden. In jedem Falle ist die sogenannte „diffuse" Form höher symmetrisch als die „scharfe".

Wesentlich an obigen Oxydationsversuchen (2 Stdn.) dürfte der Befund sein, wonach die α-Form teilweise noch bei 1000° C, gelegentlich auch bei 1100° C bestehen bleibt, obwohl kein besonderer Zusammenhang mit Art und Aufbau der Legierung ersichtlich ist. Lediglich eine Tendenz, wonach Silicium-Gehalte die α-Form leichter stabilisieren, läßt sich beobachten. Auf diese Tatsache hat bereits *Goldschmidt* hingewiesen. Bildet sich die „diffuse" Form von α-Nb_2O_5 schon bei relativ niedrigen Temperaturen, so erfolgt auch die Änderung in die „scharfe" Form bzw. die Mischphasenbildung bei nur wenig höheren Temperaturen. Besonders auffallend verhält sich die Kristallart T 1, welche bei 1000° C noch in die „diffuse" Form des α-Nb_2O_5 übergeht. Proben mit vorzugsweise T 2 oder $NbSi_2$ zeigen bei 1000° C neben scharfem α-Nb_2O_5 bereits die *Brauer*sche M-Form.

Es fällt ferner auf, daß an den bei 1000° C oxydierten Preßlingen fast stets α-Nb_2O_5 beobachtet wird. Auch hier macht sich die Neigung

bemerkbar, daß Silicium die Umwandlung von α-Nb_2O_5 in die M-Form verzögert.

Überwiegend tritt jedoch die Mittelform nach *Brauer* bei 1000° C auf, die sinngemäß als β-Nb_2O_5 zu bezeichnen wäre. Sie entspricht aber nicht genau jener „β-Modifikation" bei *Goldschmidt*, wenn auch die beiden Formen genetisch ganz eng zusammenhängen. Es wird deshalb die von *Goldschmidt* gefundene β-Modifikation, welche nichts anderes als die *Brauer*sche Hochtemperaturform (H-Form) des Nb-Oxyds darstellt, in dieser Arbeit aus folgendem Grund als β'-Form bezeichnet (s. Tab. 3):

Eine Probe mit 80/5/15 (2 Stdn. 1000° C) zeigt reine β-Form. Die Interferenzen dieser Kristallart sind ziemlich scharf, das Gitter erweist sich als relativ gut durchgebildet bis zu hohen Glanzwinkeln, jedoch sieht man keine Dublettaufspaltung bei den letzten Linien. In solchen Diagrammen mit vorzugsweise β-Form findet sich häufig eine mittelschwache Interferenz bei $d = 2{,}51$ Å vor, die merklich diffus ist. Zudem wechselt offensichtlich erstens der Charakter dieser Interferenz — gelegentlich ist sie weniger diffus — und zweitens auch die Intensität. Man könnte deshalb glauben, daß es sich dabei um einen weiteren Oxydationskonstituenten handelt. Indessen zeigt die Gegenüberstellung verschiedener Oxyde (2 Stdn. 1000° C), daß z. T. verschieden aussehende Interferenzmuster (z. B. 50/40/10; 40/54,5/5,5; 59/5/36; 54,5/12,5/33; 70/3/27) in dieser Reihenfolge einen mehr oder weniger kontinuierlichen Übergang von β-Oxyd zu β'-Oxyd aufzustellen gestatten. Das Oxyd der letztangeführten Probe stellt in diesem Beispiel eindeutig die reine Hochtemperaturform nach *Brauer* dar. Sie entspricht im übrigen auch dem von *A. Magnéli* und *S. Lagergren*[42] beschriebenen Oxyd.

Charakteristisch sind beim β-Oxyd die beiden starken Linien mit $d = 3{,}74$ und 3,55 Å, wovon die zweite bereits ein Dublett darstellt. Diese spaltet in der beschriebenen Legierungsreihe immer stärker auf und die β'-Form zeigt drei charakteristische Linien bei $d = 3{,}73$, 3,62 und 3,48 Å. Dieses Aufspalten läßt sich noch an einer Reihe anderer Interferenzen deutlich beobachten und wurde im übrigen schon von *Brauer* erwähnt. Darunter fällt auch die oben erwähnte diffuse Linie in der β-Form, woraus sich in der β'-Form deutlich zwei Interferenzen entwickeln. Man kann deshalb ohne Annahme weiterer Oxydphasen zur Interpretation der β-Modifikation auskommen.

Andere Linien machen ebenfalls den stufenweisen, weitgehend kontinuierlichen Übergang von β zu β' wahrscheinlich. So bleibt eine ganz scharfe Interferenz, die frei von Nachbarn ist, völlig unverändert, etwa die Linie bei $d = 1{,}93$ Å.

---

[42] *A. Magnéli* und *S. Lagergren*, ASTM-Index, Nr. 5—0379/80.

Tabelle 3. Aufbau und Oxydationsprodukte der untersuchten Legierungen

Bezeichnung der Modifikationen des Nb_2O_5

G. Brauer[2]	*H. J. Goldschmidt*[5]	Diese Arbeit
T	α	α
M	—	β
H	β	β′

Probe Nr.	Nb	B	Si	Röntgen-Befund unbehandelt	500° C	600° C	1000° C
	[in At. %]						
1	33,3	46,7	20,0	$NbB_2 + NbSi_2$	$+ a_d^{++}$	$+ \alpha_d$	β′
2	39,5	36,5	24,0	$NbB_2 + NbSi_2 +$ D 8_8	—	$+ \alpha_d$	$\beta' + \alpha^{++}$
3	43,3	30,0	26,0	D $8_8 + NbSi_2 + NbB_2$	—	$+ \alpha_d$	$\beta' + \beta$
4	48,5	22,5	29,0	D $8_8 + NbB_2$	—	—	$\beta + \alpha$
5	52,0	17,0	31,0	D $8_8 + NbB_2$	—	$+ \alpha_d$	β
6	54,5	12,5	33,0	D 8_8	—	$+ \alpha_s$	β′
7	59,0	5,0	36,0	D 8_8	—	$+ \alpha^{++}$	$\beta + \alpha^{++}$
8	62,0	4,0	34,0	D 8_8^{++} + T 2	—	α_s + D 8_8^{++}	β′
9	62,0	10,0	28,0	D 8_8 + T 2	$+ \alpha_d$	T 2 + α	β
10	61,5	21,5	17,0	NbB + T 2	$+ \alpha_d$	$+ \alpha_{d-s}$	$\beta + \alpha$
11	20,0	40,0	40,0	NbB_2 + Si	—	Si + α	β + Si
12	10,0	20,0	70,0	NbB_2 + Si	—	NbB_2^+ + Si	β + Si
13	33,3	30,0	36,7	$NbB_2 + NbSi_2$	$+ a_d^+$	$+ \alpha_d$	$\beta + \alpha_s^+$
14	33,3	15,0	51,7	$NbB_2 + NbSi_2$	—	+ α	$\alpha + \beta$
15	38,0	55,0	7,0	NbB_2 + D $8_8 + Nb_3B_4$	$+ \alpha^{++}$	α_{d-s}	β′
16	45,0	17,0	38,0	NbB_2 + D $8_8 + NbSi_2$	—	α	$\beta + \alpha$
17	47,5	12,0	40,5	D $8_8 + NbSi_2 + NbB_2$	—	α	$\alpha_s + \beta^{++}$
18	40,0	54,5	5,5	NbB_2 + D $8_8 + Nb_3B_4$	$+ \alpha_d$	α_{d-s}	$\beta' + \beta^{++}$
19	55,0	26,0	19,0	D 8_8 + NbB + Nb_3B_4	NbB + D $8_8 + a_d^+$	α + NbB + D 8_8	β′
20	58,0	32,0	10,0	NbB + T 2	—	α_{d-s} + T 2	$\beta + \alpha$
21	50,0	40,0	10,0	NbB + D $8_8 + Nb_3B_4$	α_{d-s}	α_{d-s}	$\beta + \alpha^+$
22	70,0	3,0	27,0	T 2	+ α	$+ \alpha_d$	α_s
23	83,0	3,0	15,0	T 2 + Nb	α_s	α_s	β
24	43,0	52,0	5,0	NbB_2 + D $8_8 + Nb_3B_4$	—	α_{d-s}	$\beta + \alpha$
25	20,0	13,0	67,0	$NbB_2 + NbSi_2$ + Si	—	—	$Si + NbSi_2 + \beta$
26	15,0	70,0	15,0	NbB_2 + Si	—	—	α_s
28	60,0	30,0	10,0	NbB_2 + T 2	—	α + T 2	β′

Probe Nr.	Nb	B	Si	Röntgen-Befund unbehandelt	500° C	800° C	1000° C
		[in At. %]					
1 N	33,0	57,0	10,0	$NbB_2 + NbSi_2{}^+$	—	α_s	$\beta + \alpha^+$
2 N	33,0	47,0	20,0	$NbB_2 + NbSi_2$	—	α_s	$\beta + \alpha^+$
3 N	33,0	37,0	30,0	$NbB_2 + NbSi_2$	—	$\beta + \alpha$	$\beta + \alpha^+$
4 N	33,0	27,0	40,0	$NbSi_2 + NbB_2$	—	$\beta + \alpha^+$	$\beta + \alpha^+$
5 N	33,0	17,0	50,0	$NbSi_2 + NbB_2$	—	$\beta + \alpha$	$\beta + \alpha^+$
6 N	33,0	7,0	60,0	$NbSi_2 + NbB_2$	—	α_s	$\alpha + \beta^+$
7 N	38,0	55,0	7,0	$NbB_2 + D\,8_8$	—	$\beta + \alpha^+$	$\beta + \alpha^+$
8 N	42,0	45,0	13,0	$D\,8_8 + Nb_3B_4$	—	α_s	$\beta + \alpha^+$
9 N	46,0	35,0	19,0	$D\,8_8 + Nb_3B_4$	—	α_{d-s}	$\beta + \alpha^+$
10 N	50,0	25,0	25,0	$D\,8_8$	—	α_s	$\beta + \alpha^{++}$
11 N	48,0	12,0	40,0	$D\,8_8$	—	α_d	$\beta + a^+$
12 N	43,0	7,0	50,0	$NbSi_2 + D\,8_8$	—	$NbSi_2 + D\,8_8{}^+$	$\alpha_d + \beta^+$
13 N	40,0	35,0	25,0	$NbB_2 + D\,8_8 + NbSi_2$	—	α_s	$\beta + \alpha^{++}$
14 N	42,0	25,0	33,0	$D\,8_8 + NbSi_2 + NbB_2$	—	α_s	$\beta + \alpha^+$
15 N	40,0	15,0	45,0	$D\,8_8 + NbSi_2$	—	α_d	$\alpha + \beta$
10 R	49,0	36,0	15,0	$NbB + D\,8_8$	—	α_s	$\beta + \alpha^{++}$
11 R	45,0	40,0	15,0	$D\,8_8 + Nb_3B_4$	—	$\alpha_s + D\,8_8$	$\beta + \alpha^{++}$
13 R	50,0	45,0	5,0	NbB	—	$\alpha_s + \beta^+ + NbB$	$\beta + a^{++}$
14 R	70,0	25,0	5,0	$Nb + NbB + T2 + (Nb_3B_2?)$	—	$\alpha_s + \beta + T\,2^+$	$\beta + T\,2^+$
15 R	70,0	20,0	10,0	$NbB + Nb + T\,2$	$\alpha_d + T\,2$	$\alpha_s + \beta$	β
16 R	70,0	15,0	15,0	$NbB^+ + T\,2 + Nb$	—	α_s	β
17 R	70,0	5,0	25,0	$T\,2 + Nb^{++}$	—	α_s	β
18 R	75,0	5,0	20,0	$T\,2 + Nb$	—	α_s	β
19 R	80,0	5,0	15,0	$Nb + T\,2 + Nb_4Si?$	α	α_s	β
20 R	80,0	15,0	5,0	$Nb_3B_2{}^{++} + T\,2 + Nb$	α	α_s	β
27 R	62,0	0,0	38,0	$T\,1 + D\,8_8{}^{++}$	T 1	α_d	α_{d-s}
28 R	61,0	0,0	39,0	$T\,1 + D\,8_8{}^{++}$	T 1	α_d	α_{d-s}

Zeichenerklärung: $Me_mX_n{}^+$ wenig Me_mX_n vorhanden
$Me_mX_n{}^{++}$ sehr wenig Me_mX_n vorhanden
α_d „diffuse“ Form des α-Nb_2O_5
α_s „scharfe“ Form des α-Nb_2O_5

Trotzdem muß gesagt werden, daß diese Interpretation etwas belastet wird durch folgende Tatsache: im wesentlichen sind Aufspaltung und Gang bei geringen Glanzwinkeln ausgeprägter als bei mittleren und hohen. Dies mag aber mit einer Änderung der Symmetrie einerseits — ungleiche Parameterverschiebung — sowie mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung — weitere Sauerstoffabgabe — andrerseits, zusammenhängen.

In diesem Zusammenhang muß jedoch erwähnt werden, daß von Oxyden mancher Übergangsmetalle eine große Anzahl von Zwischenstufen existiert, die ebenfalls nur relativ geringe Unterschiede im Aufbau zeigen.

Nach unseren Befunden ist in Gegenwart von α-Nb_2O_5 fast ausschließlich das β-Oxyd, aber kaum β'-Oxyd zu beobachten. Bei *Shafer* und *Roy* wird die β-Phase im Anschluß an die Arbeiten von *Holtzberg* als metastabile Übergangsphase bezeichnet. Es scheint aber vielmehr, daß die β-Form nur deshalb unbeständig wird, weil sie unter den gegebenen Umständen Sauerstoff abspaltet, so daß der β'-Form noch mehr als der β-Form keine stöchiometrische Zusammensetzung eines Pentoxyds zukommt. Eine Entscheidung dieser Fragen bleibt einem weiteren Studium vorbehalten, wenn die thermogravimetrischen Verhältnisse unter definierten Sauerstoffdrucken untersucht werden können.

Diese Untersuchung wurde durch das US Government, Contract No DA-91-591-EUC-1009 unterstützt.

Untersuchungen mit markierten Atomen über den Einfluß der Infektion mit Tabakmosaikvirus auf die Nukleinsäuresynthese in Nicotiana tabacum

Von

M. Wald*, H. Altmann und Lydia Sverak**

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien und der Biologischen Forschungsabteilung der Österreichischen Stickstoffwerke A.G., Linz a/d Donau

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 31. August 1960)

Pflanzen von Nicotiana tabacum wurden mit Tabakmosaikvirus (TMV) infiziert und in bestimmten Zeitabständen nach der Infektion 24 Stdn. lang der Radiophotosynthese unterworfen. Die Radioaktivität der TMV-RNS und der pufferlöslichen und pufferunlöslichen pflanzeneigenen Nukleinsäuren wurde bestimmt.

In der Fraktion der pufferlöslichen „Pflanzen-Nukleinsäure" konnten keine größeren Veränderungen als Folge der TMV-Infektionen festgestellt werden.

Die pufferunlösliche „Pflanzen-Nukleinsäure" weist hingegen ein völlig anderes Verhalten auf. In dieser Fraktion wurden mit Alkohol nicht fällbare Substanzen gefunden, deren spezifische Aktivität wesentlich höher als die der alkoholfällbaren NS (RNS und DNS) dieser Fraktion ist. Ihre gesamte und spezifische Radioaktivität nimmt mit fortschreitendem TMV-Wachstum stark zu, während die Radioaktivität der RNS und DNS sich nur wenig ändert.

Einleitung

Wir haben festgestellt, daß die Konzentration der gesamten Pflanzen-Nukleinsäure (NS) in Nicotiana tabacum im Laufe des Wachstums von

* Institut für Kernforschung der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau.

** Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H., Wien.

Tabakmosaikvirus (TMV) abnimmt[1]. Diese Abnahme betrifft vorwiegend die in der pufferunlöslichen „Pflanzen-NS" enthaltene Ribonukleinsäure (RNS). Daher liegt die Vermutung nahe, daß die RNS bei ihrem Abbau mindestens einen Teil des Materials für die Synthese der TMV-RNS liefert. Da sich Pflanzen-RNS und TMV-RNS hinsichtlich ihrer Nukleotidzusammensetzung unterscheiden[2, 3], ist es unwahrscheinlich, daß polymere Bruchstücke der pflanzeneigenen RNS zur TMV-RNS-Synthese verwendet werden. Tatsächlich konnte nach verschiedenen Methoden gezeigt werden, daß die TMV-RNS aus Mononukleotiden synthetisiert wird[3, 4].

Mit Hilfe der markierten Atome sollte nun untersucht werden, ob Abbauprodukte der pflanzeneigenen RNS für die Synthese der TMV-RNS Verwendung finden. Auch sollte festgestellt werden, ob und inwieweit die Infektion mit TMV die Synthese pflanzeneigener Nukleinsäuren beeinträchtigt. Zu diesem Zwecke wurden Tabakpflanzen, die mit TMV infiziert worden waren, in verschiedenen Zeitabständen nach der Infektion der Photosynthese mit $^{14}CO_2$ unterworfen. Die Menge und die Radioaktivität der Nukleinsäuren wurde bestimmt, wobei folgende Fraktionen unterschieden wurden: Die im TMV enthaltene TMV-RNS, die pufferlösliche „Pflanzen-NS", die darin enthaltenen alkoholfällbaren hochpolymeren NS (RNS und DNS), die pufferunlösliche „Pflanzen-NS" und ebenso die in dieser Fraktion enthaltene (hochpolymere) RNS und DNS. Es muß jedoch betont werden, daß zwar DNS und RNS gesondert bestimmt wurden, daß aber zwischen pflanzeneigener RNS und eventuell frei vorliegender (also nicht im TMV enthaltener) TMV-RNS nicht unterschieden werden konnte.

Experimenteller Teil

Die Mengen der isolierten NS und des TMV wurden in allen Fällen durch Messung der Extinktion bei 260 mμ bestimmt. Die Messung der Radioaktivität erfolgte stets — nach nasser Verbrennung[5] — mit Hilfe eines mit CO_2 gefüllten Gaszählrohres[6].

Pflanzen von Nicotiana tabacum, die 6 Wochen im Glashaus gezogen worden waren und deren Frischgewicht zwischen 20 und 40 g variierte, wurden in üblicher Weise durch Aufrauhen der Blattoberfläche und Auftropfen einer TMV-Lösung infiziert und in verschiedenen Zeitabständen nach der Infektion der „Radiophotosynthese" unterworfen. Hierfür wurde jede einzelne Pflanze in einer Photosynthesekammer, die ca. 3% mit ^{14}C markiertes CO_2 enthielt, 24 Stdn. lang mit einer Leuchtstoffröhre (Philips TL 40 W/33)

[1] *H. Altmann, M. Wald* und *L. Sverak*, Mh. Chem. **91**, 436 (1960).
[2] *K. K. Reddi*, Biochim. Biophys. Acta **23**, 208 (1957).
[3] *H. Altmann*, Diss. Universität Wien **1959**.
[4] *M. Staehelin*, Biochim. Biophys. Acta **29**, 43 (1958).
[5] *D. D. van Slyke* und *J. Folch*, J. Biol. Chem. **136**, 509 (1940).
[6] *E. Broda* und *G. Rohringer*, Z. Elektrochem. **58**, 634 (1954).

belichtet[7, 8], nachdem vorher das ursprünglich infizierte Blatt entfernt worden war. Die Volumina der verwendeten Photosynthesekammern, welche annähernd gleich groß waren, betrugen ca. 300 ml. Nach Beendigung der Photosynthese wurde ein CO_2-freier Luftstrom durch die Kammer geleitet, das nicht aufgenommene CO_2 in NaOH absorbiert und seine Radioaktivität bestimmt; die Differenz zwischen dem für die Photosynthese eingesetzten und dem in der Lauge wiedergefundenen ^{14}C ergab die von der Pflanze aufgenommene Menge an Radiokohlenstoff. Anschließend wurden die Pflanzen gut gewaschen, zwischen Filterpapier sorgfältig getrocknet und in flüssiger Luft eingefroren.

Die Aufarbeitung erfolgte, wie bereits beschrieben[1], durch Homogenisieren mit Phosphatpuffer bei pH 7, Ausfällen des Großteils der in der Pflanze enthaltenen Proteine und Nukleoproteine bei pH 4,6 (= „pH-4,6-Fraktion") und Isolierung des TMV aus dem Überstand durch Fällung beim isoelektrischen Punkt (pH 3,5). Aus der „pH-4,6-Fraktion" wurde — nach Entfernung der Farbstoffe und Lipoide mit Hilfe von Alkohol und Äther — die pufferlösliche „Pflanzen-NS" mit heißer NaCl-Lösung extrahiert[1]. Aus dem nach Abfiltrieren des Phosphatpuffers verbliebenen faserigen Rückstand wurde in analoger Weise die pufferunlösliche „Pflanzen-NS" gewonnen.

An aliquoten Teilen wurde sowohl die Menge als auch die Radioaktivität der pufferlöslichen und der pufferunlöslichen „Pflanzen-NS" bestimmt. In beiden Fraktionen wurden die hochpolymeren NS (RNS + DNS) durch Zusatz des zweifachen Volumens an Alkohol und mehrstündiges Stehen bei 4° C ausgefällt und der Niederschlag abzentrifugiert. In einigen Versuchen wurde auch der Überstand untersucht, d. h. sowohl die Extinktion gemessen, wie auch die Radioaktivität bestimmt.

Der Niederschlag wurde nun 20 Stdn. bei 37° C mit 0,5 n wässeriger KOH behandelt, wobei die RNS zu Mononukleotiden abgebaut wird, während die DNS, welche alkalistabil ist, in polymerer Form verbleibt. Anschließend wurde mit verd. $HClO_4$ auf pH 2,5 eingestellt, ein Drittel des Volumens an Alkohol hinzugefügt und 1 Stde. im Kühlschrank stehen gelassen, wobei die DNS gemeinsam mit dem $KClO_4$ ausfällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit verd. Perchlorsäure gut gewaschen. Die Menge und die Radioaktivität der in Lösung verbleibenden Monoribonukleotide wurden ermittelt.

Um festzustellen, ob die Monoribonukleotide keine radioaktiven Verunreinigungen enthielten, wurde ihre Radioaktivität nach Fällung mit $BaCl_2$ erneut bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Nukleotidlösung mit verd. Ammoniak auf pH 8,5 gebracht. Ein Überschuß von $BaCl_2$ und ein Drittel des Volumens an Alkohol wurde hinzugefügt und über Nacht bei 4° C stehen gelassen. Die nun ausgefallenen Bariumverbindungen der Ribonukleotide wurden abzentrifugiert und zuerst mit Alkohol, anschließend mit Äther zentrifugierend gewaschen. Nach Vertreibung des Äthers wurden die Ba-Nukleotide in Wasser aufgeschlämmt, durch Hinzufügen von H_2SO_4 (bis pH 2,2) zersetzt und die Lösung der Nukleotide vom $BaSO_4$ durch Filtration getrennt. Wieder wurde sowohl die Menge als auch die Radioaktivität der Ribonukleotide bestimmt. Da vor und nach der Fällung mit $BaCl_2$ die gleiche spezifische Aktivität gemessen wurde, konnte ein störender Gehalt an radioaktiven Verunreinigungen ausgeschlossen werden.

Die nach der alkal. Hydrolyse der RNS ausgefällte DNS wurde wieder in Lösung gebracht, indem sie mit 6proz. $HClO_4$ 2 Stdn. bei 90° erhitzt wurde.

[7] *L. Sverak, O. Suschny* und *E. Broda*, Mh. Chem. **84**, 931 (1953).

[8] *L. Sverak* und *A. Sikuler*, Mh. Chem. **89**, 774 (1958).

Die Menge der DNS wurde nun sowohl durch die Extinktion bei 260 mμ als auch durch die Indol-HCl-Reaktion[9] colorimetrisch bestimmt; ihre Radioaktivität wurde an einem aliquoten Teil gemessen.

Ebenfalls bestimmt wurde die Menge und die Radioaktivität der TMV-RNS, wobei das Virus mit Trichloressigsäure[10] gespalten wurde. Die Reinheit des TMV wurde durch das UV-Spektrum geprüft. Wenn die Reinheit nicht befriedigte, wurde die Fällung beim isoelektrischen Punkt wiederholt.

Ergebnisse

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, wobei die Pflanzen in beiden Fällen in gleicher Weise aufgearbeitet wurden. Die Versuchsdauer erstreckte sich in beiden Fällen über 20 Tage, vom Zeitpunkt der Infektion an gerechnet. Um durch Parallelbestimmungen bessere Sicherheit zu gewinnen, wurden in jeder Serie jeweils zwei infizierte und eine gesunde Pflanze gleichzeitig untersucht, also auch gleichzeitig der Photosynthese unterworfen. Dabei wurde darauf geachtet, daß die gesunde „Kontrollpflanze" möglichst gleich groß wie die infizierten Pflanzen war. In allen Fällen wurde $^{14}CO_2$ mit einer Radioaktivität von $9{,}6 \cdot 10^7$ Zerfällen min^{-1} (= 43,6 μC) eingesetzt.

Bei allen Photosynthesen wurden annähernd 100% des eingesetzten $^{14}CO_2$ — also stets die gleiche Menge — von den Pflanzen aufgenommen. Aus diesem Grunde konnten die Gesamtaktivitäten der entsprechenden Fraktionen — oder Verbindungen — verschieden großer Pflanzen ohne weiteres miteinander verglichen werden. Daher stellt die Gesamtaktivität ein Maß für die während der Photosynthese gebildeten Menge an der betreffenden Substanz dar.

Hingegen sagt die spezifische Aktivität der untersuchten Substanzen viel weniger aus, da ja eine Verdünnung durch die vor Beginn der Radiophotosynthese in der Pflanze vorliegende Menge an betreffender Substanz eintritt. Ein Vergleich zwischen zwei (etwa zu verschiedenen Zeiten untersuchten) Pflanzen wäre nur dann möglich, wenn man annehmen würde, daß die Konzentration an zu untersuchender Substanz die gleiche ist. Diese Annahme kann aber nicht ohne weiteres gemacht werden. Aus diesem Grunde sollen die in der vorliegenden Arbeit angegebenen spezif. Aktivitäten nur zum Vergleich zwischen den einzelnen Fraktionen einer und derselben Pflanze dienen.

In der ersten Versuchsreihe wurden nur die mit Alkohol fällbaren pufferlöslichen und pufferunlöslichen NS (RNS und DNS) untersucht. Wie später gezeigt werden wird (Tab. 1), war die spezifische Radioaktivität der in der pufferunlöslichen „Pflanzen-NS" enthaltenen alkoholfällbaren NS (RNS + DNS) wesentlich niedriger als die spezif. Aktivität der mit NaCl extrahierten gesamten pufferunlöslichen „Pflanzen-NS".

[9] *A. Ceriotti*, J. Biol. Chem. **214**, 59 (1955).

[10] *G. Schramm* und *H. Dannenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77** 53 (1944).,

Es lag daher der Gedanke nahe, daß in dieser Fraktion Verbindungen enthalten sind, die eine wesentlich höhere spezif. Aktivität haben als die gefällten NS. Aus diesem Grunde wurde in der zweiten Versuchsserie die nach dem Ausfällen der (polymeren) NS (RNS + DNS) verbliebene alkohol. Salzlösung (vgl. exper. Teil) gesondert untersucht. Die UV-Spektren dieser Fraktion lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß es sich tatsächlich um nukleotidische Stoffe handelt. Die Ninhydrin-Probe auf Anwesenheit von Proteinen (oder Aminosäuren) und die Indol-HCl-Reaktion[9] auf Anwesenheit von DNS verliefen negativ. Hingegen war die Orcin-Reaktion[11] auf Anwesenheit von RNS positiv. Die Radioaktivität dieser „nicht alkoholfällbaren NS" wurde gesondert bestimmt (Tab. 2). In der pufferlöslichen „Pflanzen-NS" wurden diese „nicht alkoholfällbaren NS" nicht gefunden (siehe auch Tab. 1).

Tabelle 1. Radioaktivitäten der Nukleinsäuren in gesunden und infizierten Tabakpflanzen

Anzahl der Pflanzen	Tage nach der Infektion	Pufferunlösliche Fraktion: Pflanzen-NS	Pufferunlösliche Fraktion: RNS (nach Fällung mit Alkohol)	Pufferunlösliche Fraktion: DNS (nach Fällung mit Alkohol)	Pufferlösliche Fraktion: Pflanzen-NS	Pufferlösliche Fraktion: RNS (nach Fällung mit Alkohol)	Pufferlösliche Fraktion: DNS (nach Fällung mit Alkohol)	TMV-RNS
		I. Gesamtaktivitäten Zerfälle/Min. ($\times 10^{-3}$) (Mittelwerte je Pflanze)						
8*	—	1920	310	14,3	365	335	25,6	—
4	2	1920	245	7,6	328	314	15,8	0,28
4	4	2050	280	8,5	186	152	15,1	0,37
4	8	2710	340	9,7	336	279	17,8	0,91
2	13	2830	327	12,4	230	210	11,5	7,00
4	20	5840	271	8,5	200	195	15,3	49,00
		II. Spezifische Aktivitäten Zerfälle/Min. mg ($\times 10^{-3}$) (Mittelwerte)						
8*	—	570	204	26,8	101	168	13,0	—
4	2	620	215	22,7	94	116	11,0	—
4	4	760	184	17,6	145	156	19,0	36,0
4	8	895	210	19,7	110	152	15,8	11,1
2	13	986	236	35,8	103	90	5,4	9,3
4	20	2150	256	24,1	83	112	13,0	5,6

* Nicht infizierte Pflanzen, die unter gleichen Bedingungen wie die mit TMV infizierten Pflanzen gezogen worden waren.

Alle in Tab. 1 angeführten Werte sind Mittelwerte über mehrere getrennt aufgearbeitete Pflanzen aus beiden Versuchsserien. Die mit * bezeichneten Pflanzen sind gesunde Pflanzen, die gleichzeitig mit den infizierten Pflanzen untersucht wurden.

[11] *H. G. Albaum* und *W. W. Umbreit,* Hdb. der physiol.- u. pathol.-chem. Analyse, Bd. III, 509.

Aus dem Vergleich der Radioaktivität der pufferunlöslichen und der pufferlöslichen Fraktion (Tab. 1) ist zu ersehen, daß sowohl die gesamte wie auch die spezif. Radioaktivität der pufferunlöslichen „Pflanzen-NS" durchweg wesentlich höher als die der pufferlöslichen „Pflanzen-NS" und auch höher als die Radioaktivität der alkoholfällbaren NS (RNS und DNS) beider Fraktionen ist. Hingegen ist in der pufferlöslichen Fraktion die gesamte und die spezif. Radioaktivität der „Pflanzen-NS" von der gleichen Größenordnung wie die Radioaktivität der mit Alkohol fällbaren RNS. Die Radioaktivitäten der DNS beider Fraktionen unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander und sind viel niedriger als die Radioaktivitäten der RNS. Diese Tatsache steht mit der Vorstellung im Einklang, daß die Umsatzgeschwindigkeit der DNS ganz allgemein geringer als die der RNS ist[12].

Tabelle 2. Spezif. Aktivitäten der nicht mit Alkohol fällbaren Nukleinsäuren der pufferunlöslichen Fraktion (Mittelwerte)

Anzahl der Pflanzen	Tage nach der Infektion	Spezif. Radioaktivität Zerfälle/Min. mg ($\times 10^{-3}$)	
		der mit Alkohol nicht fällbaren NS	der mit Alkohol fällbaren NS (RNS + DNS)
5*	—	950	158
2	2	915	149
2	4	1200	143
2	8	985	167
2	13	1350	196
1	20	2380	220

* Nicht infizierte Pflanzen, die unter gleichen Bedingungen wie die infizierten Pflanzen gezogen worden waren.

Besonders bemerkenswert ist, daß in der pufferunlöslichen „Pflanzen-NS" allem Anschein nach nicht alkoholfällbare NS enthalten sind (Tab. 2), deren spezif. Aktivität wesentlich höher als die der alkoholfällbaren NS und von der gleichen Größenordnung wie die spezif. Radioaktivität der gesamten, pufferunlöslichen „Pflanzen-NS" ist (vgl. Tab. 1). Dies gilt sowohl für gesunde als auch für infizierte Pflanzen, doch nimmt die spezif. Aktivität dieser mit Alkohol nicht fällbaren NS — wie übrigens auch die spezif. Aktivität der gesamten pufferunlöslichen „Pflanzen-NS" — mit fortschreitendem TMV-Wachstum zu (Tabelle 1 und 2).

Sowohl die Gesamtaktivität wie auch die spezif. Aktivität der TMV-RNS ist bedeutend geringer als die der übrigen untersuchten RNS-Fraktionen (Tabelle 1).

[12] *V. G. Allfrey, A. E. Mirsky* und *H. Stern*, Adv. Enzymol. **16**, 411 (1955).

Um den Unterschied zwischen den infizierten und den gesunden Pflanzen besser darstellen zu können, sind in Abb. 1, 2 und 3 auf der Ordinate

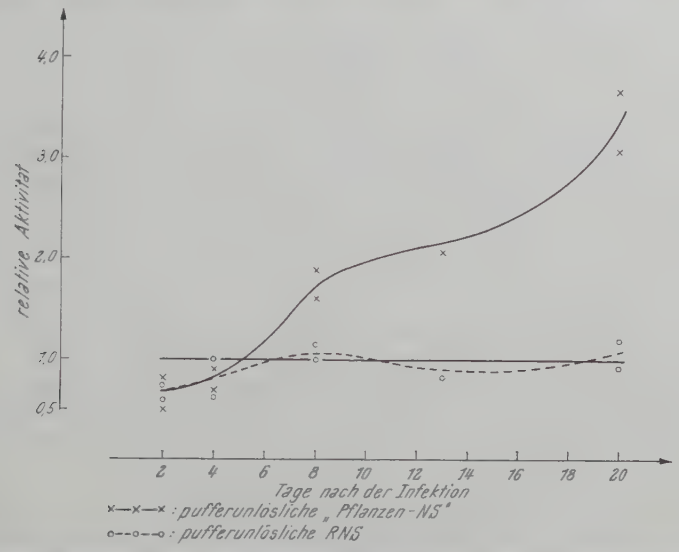


Abb. 1. Gesamtaktivitäten der pufferunlöslichen „Pflanzen-NS" und der pufferunlöslichen RNS infizierter Tabakpflanzen, dargestellt als Quotienten zu den entsprechenden Werten für gesunde gleichzeitig untersuchte Pflanzen

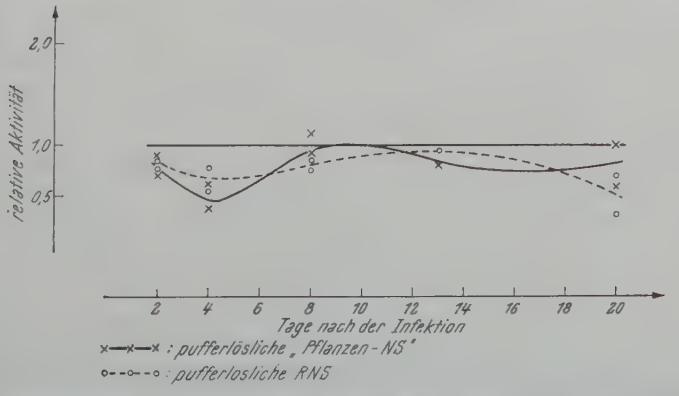


Abb. 2. Gesamtaktivitäten der pufferlöslichen „Pflanzen-NS" und der pufferlöslichen RNS infizierter Tabakpflanzen, dargestellt als Quotienten zu den entsprechenden Werten für gesunde gleichzeitig untersuchte Pflanzen

— in relativen Aktivitätseinheiten — die Quotienten der Gesamtaktivitäten der Nukleinsäuren der infizierten und der gesunden Pflanzen aufgetragen. Dabei entspricht die Einheit den Aktivitäten der NS in gesunden Pflanzen. Auf der Abszisse sind die seit der Infektion mit TMV verstrichenen Tage angegeben.

Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß die Gesamtaktivität der pufferunlöslichen „Pflanzen-NS" in den ersten vier Tagen nach der Infektion eher niedriger als bei gesunden Pflanzen ist, später jedoch stetig ansteigt. Dagegen unterscheiden sich die Radioaktivitäten der pufferunlöslichen (alkoholfällbaren) RNS infizierter Pflanzen nicht wesentlich von denen bei gesunden Pflanzen.

In Abb. 2 sind die Gesamtaktivitäten der pufferlöslichen „Pflanzen-NS" bzw. der pufferlöslichen (alkoholfällbaren) RNS in gleicher Weise wie in Abb. 1 angegeben. Die Werte weisen zwar Schwankungen auf,

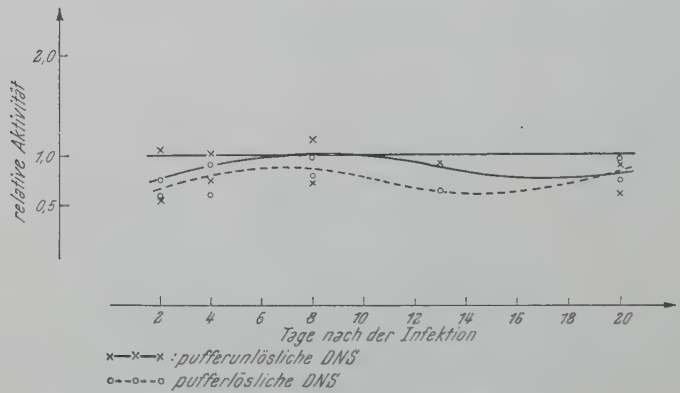


Abb. 3. Gesamtaktivitäten der pufferunlöslichen und der pufferlöslichen DNS infizierter Tabakpflanzen, dargestellt als Quotienten zu den entsprechenden Werten für gesunde gleichzeitig untersuchte Pflanzen

liegen aber durchwegs unterhalb der entsprechenden Werte für gesunde Pflanzen.

Die Quotienten der Gesamtaktivitäten der pufferunlöslichen und pufferlöslichen DNS infizierter und gesunder Pflanzen sind in Abb. 3 zusammengestellt. Wie man sieht, sind die Radioaktivitäten der DNS in infizierten Pflanzen durchwegs etwas kleiner als in gesunden Pflanzen.

Diskussion

Ergebnisse, über die an anderer Stelle berichtet wurde[1], führten zum Schluß, daß die pufferunlösliche „Pflanzen-NS" in engem Zusammenhang mit der TMV-Infektion steht. Es wurde nämlich gefunden, daß die Konzentration an pufferunlöslicher „Pflanzen-Nukleinsäure" mit fortschreitendem TMV-Wachstum stetig abnimmt, während die Konzentration an pufferlöslicher „Pflanzen-NS" über den untersuchten Zeitraum konstant bleibt. Die Verminderung des Gehaltes an pufferunlöslicher „Pflanzen-NS" in infizierten Pflanzen kann entweder bedeuten, daß ein erhöhter Abbau dieser NS stattfindet, oder aber, daß die Synthese zugunsten der TMV-RNS-Syntbese eingeschränkt ist.

Ob nun die Synthese pflanzeneigener Nukleinsäure trotz Infektion mit TMV „normal" weiter vor sich geht, kann am besten durch den Vergleich der Radioaktivitäten der isolierten NS in gesunden und infizierten Pflanzen festgestellt werden. Die Gesamtaktivität stellt nämlich, wie bereits erläutert wurde, ein Maß für die während der Radiophotosynthese gebildeten Menge Nukleinsäure dar.

In infizierten Pflanzen sind die Radioaktivitäten der Nukleinsäuren der pufferlöslichen Fraktion sowie auch der daraus gewonnenen RNS und DNS eher niedriger als in gesunden Pflanzen (Abb. 2 und 3), d. h. soweit ein Unterschied vorliegt, ist die Synthese der pufferlöslichen Nukleinsäuren in infizierten Pflanzen eingeschränkt, doch sind die Effekte verhältnismäßig gering. Eine Konzentrationsabnahme der genannten NS war nicht feststellbar[1].

Die pufferunlöslichen Nukleinsäuren weisen insofern ein anderes Verhalten auf, als ihre Konzentration mit fortschreitendem TMV-Wachstum abnimmt[1]. Daß die Radioaktivität der alkoholfällbaren (hochpolymeren) RNS über den untersuchten Zeitraum dennoch konstant ist und in infizierten Pflanzen ähnliche Werte wie in gesunden Pflanzen aufweist (vgl. Tab. 1 und Abb. 1), also die Synthese der pufferunlöslichen alkoholfällbaren RNS in infizierten Pflanzen ungehindert vor sich geht, bedeutet demnach, daß ein erhöhter Abbau stattfindet.

Besonders bemerkenswert sind die Werte für die gesamte und die spezif. Radioaktivität der mit Alkohol nicht fällbaren Anteile der pufferunlöslichen „Pflanzen-NS": die Radioaktivität nimmt nämlich mit fortschreitendem Viruswachstum stark zu und ist durchwegs wesentlich höher als die Aktivität der alkoholfällbaren NS (sowohl RNS als auch DNS) der pufferunlöslichen Fraktion. Aus ihrer erhöhten spezif. Radioaktivität ist zu schließen, daß diese „nicht alkoholfällbaren NS" nicht Abbauprodukte der polymeren NS, sondern eher Vorstufen zur NS-Synthese sein dürften.

Da außerdem die spezif. Aktivität dieser „nicht alkoholfällbaren NS" mit fortschreitendem TMV-Wachstum zunimmt (Tab. 2) — was auch aus der Zunahme der gesamten und der spezif. Radioaktivität der die „nicht alkoholfällbaren NS" enthaltenden pufferunlöslichen „Pflanzen-NS" hervorgeht (Tab. 1, Abb. 1) — dürften diese NS in engem Zusammenhang mit der Vermehrung des TMV stehen. Welcher Art dieser Zusammenhang ist, kann noch nicht gesagt werden. Jedenfalls dürften die „nicht alkoholfällbaren NS" nicht das einzige für die TMV-RNS-Synthese verwendete Material darstellen. Die Werte für die gesamte und die spezif. Aktivität der TMV-RNS liegen nämlich durchwegs niedriger als die entsprechenden Aktivitäten der pflanzeneigenen Nukleinsäuren (Tab. 1). Man muß also annehmen, daß zur Synthese der TMV-Nukleinsäure zumindest teilweise Material von geringer spezif. Aktivität verwendet wird.

Es ist wahrscheinlich, daß dieses Material durch den erhöhten Abbau der pufferunlöslichen RNS geliefert wird.

Die Abnahme der spezif. Aktivität der TMV-RNS mit der Zeit folgt schon aus der Tatsache, daß die Menge des TMV mit der Zeit ansteigt, so daß zu Beginn der später durchgeführten Photosynthesen bereits größere Mengen an nicht radioaktivem TMV in der Pflanze vorliegen.

Abschließend kann noch gesagt werden, daß die erhaltenen Ergebnisse mit der Vorstellung im Einklang stehen, daß die TMV-RNS in Kernnähe synthetisiert wird[13], da die pufferunlösliche „Pflanzen-NS" vorwiegend aus Kern-Nukleinsäure bestehen dürfte[14].

Wir danken Herrn Prof. Dr. *E. Broda* für sein reges Interesse an dieser Arbeit. Herrn *Felix Wehrmann* danken wir für technische Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

[13] *R. Engler* und *G. Schramm*, Z. Naturforsch. **15** *b*, 38 (1960).
[14] *E. Basler* und *B. Commoner*, Virology **2**, 13 (1956).

Berichtigungen und Zusatz

In der Arbeit von *R. Riemschneider* und *H. Kampfer* soll es (Mh. Chem., **90**, 523) in Zeile 13 v. u. heißen: cis-α-Phenylzimtsäurechlorid (nicht: -säureamid).

In der Arbeit von *R. Riemschneider* und *B. E. Grabitz* (Mh. Chem. **91**) soll auf S. 24, Tab. 1, lfd. Nr. 9 stehen: Spiro [4.2] heptadien, Sdp. 114°; ferner soll der Schmp. in Fußnote 18 (Seite 30) 270° sein (nicht 280°), schließlich sind die auf Seite 39 am 30. 12. 1959 hinzugefügten Versuche der Arbeit von *R. Riemschneider* in Mitt. Physiol.-chem. Inst., Berlin, R 18, vom Juni 1948 entnommen. Auf dieser Seite ist Zeile 23 zu streichen.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. —.
Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38.
Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21

Fortsetzung von der II. Umschlagseite Seite

Nachbaur, E. Die Acidität von Fluorwasserstoff in Wasser-Äthanol-Gemischen und die Leitfähigkeit von Fluorwasserstoff in Äthanol 749

Nowotny, H., F. Benesovsky, E. Rudy und **A. Wittmann.** Aufbau und Zunderverhalten von Niob—Bor—Silicium-Legierungen 963

Nowotny, H. und **F. Holub.** Untersuchungen an metallischen Systemen mit Flußspatphasen 877

Nowotny, H., E. Rudy und **F. Benesovsky.** Untersuchungen in den Systemen: Zirkonium—Bor—Kohlenstoff und Zirkonium—Bor—Stickstoff 963

Torkar, K. (unter Mitarbeit von **H. Krischner**). Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 5. Mitt.: Darstellung von reinstem α-Aluminiumoxyd und Diaspor 757

Torkar, K. (unter Mitarbeit von **H. Krischner**). Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 6. Mitt.: Das Zustandsdiagramm Al_2O_3/H_2O 764

Wittmann, A. und **Penelope Papamantellos.** Untersuchungen in den Systemen GeO_2—Na_2O, —K_2O und —Rb_2O 855

Organische Chemie und Biochemie

Polansky, O. E. Zur Stereochemie konjugierter Systeme, 1. Mitt.: Eindeutige Benennung von Konstellationen konjugierter Systeme 888

Polansky, O. E. Zur Stereochemie konjugierter Systeme, 2. Mitt.: Über strukturelle Voraussetzungen für den ebenen Bau konjugierter Kohlenwasserstoffe und die Zahl der möglichen ebenen Konstellationen 898

Polansky, O. E. Über ungesättigte Monocyclen mit durchlaufender Konjugation, 2. Mitt.: Berechnung der Elektronenstruktur mit Hilfe der einfachen LCAO—MO-Methode und allgemeine gruppentheoretische Betrachtungen 916

Prey, V., E. Gutschik und **H. Berbalk.** Über die Anlagerung von Trichlormethylsulfenylchlorid an die Aethylenbindung 794

Prey, V., B. Kerres und **H. Berbalk.** Zur Kenntnis der Thiolactone 774

Riemschneider, R. und **R. Nehring.** Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 8. Mitt.: Triaryl-cyclopentadienylmethane 824

Riemschneider, R. und **R. Nerin.** Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 9. Mitt.: Phenyl-cyclopentadien 829

Riemschneider, R., E. Reichelt und **E.-B. Grabitz.** Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 6. Mitt.: C_2-substituierte Cyclopentadiene 812

Riemschneider, R., A. Reisch und **H. Horak.** Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 5. Mitt.: 1- und 2-tert. Butylcyclopentadien 805

Schurz, J., A. Ullrich und **H. Zah.** Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten, 9. Mitt.: Weitere Versuche zur Hitzeschädigung von Polyacrylnitril 741

Wald, M., H. Altmann und **Lydia Sverak.** Untersuchungen mit markierten Atomen über den Einfluß der Infektion mit Tabakmosaikvirus auf die Nukleinsäuresynthese in Nicotiana tabacum 991

Weisz, I. und **A. Dudás.** Über stereoisomere 2-Piperidyl-phenylessigsäuremethylester. Die Raumstruktur eines 7-Phenyl-azabicyclo [0.2.4] octans 840

Ziegler, E. und **E. Nölken.** Synthesen von Heterocyclen, 26. Mitt.: Eine Synthese von Cyclen-4-pyridazon-carbonsäuren-(3) 850

FILED IN STACKS

JAN 61R

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Progress in the Chemistry of Organic Natural Products

Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles

Herausgegeben von

L. Zechmeister

California Institute of Technology, Pasadena

Achtzehnter Band

Mit 65 Abbildungen. X, 600 Seiten. Gr.-8°. 1960

S 594.—, DM 99.—, sfr. 101.40, $ 23.55

Ganzleinen S 618.—, DM 103.—, sfr. 105.50, $ 24.50

3 Beiträge in deutscher, 5 Beiträge in englischer und 1 Beitrag in französischer Sprache

Inhaltsverzeichnis

Brockmann, H., Die Actinomycine

Pailer, M., Natürlich vorkommende Nitroverbindungen

Thoai, N. van et **J. Roche,** Dérivés guanidiques biologiques

Kjær, A., Naturally Derived *iso* Thiocyanates (Mustard Oils) and Their Parent Glucosides

Völker, O., Die Farbstoffe im Gefieder der Vögel

Zechmeister, L., *Cis-trans* Isomeric Carotenoid Pigments

Brian, P. W., J. F. Grove and **J. MacMillan,** The Gibberellins

Williams, J. W., Selected Subjects in Sedimentation Analysis, with Some Applications to Biochemistry

Heidelberger, M., Structure and Immunological Specificity of Polysaccharides

Namen- und Sachverzeichnis

Zu beziehen durch Ihre Buchhandlung

Printed in Austria